N° d'ordre : 25

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

POUR OBTENIR

le TITRE de DOCTEUR ÈS SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de BESANÇON

PAR

René JUNG

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re Thèse. — **Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.**

2e Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 20 Juillet 1956 devant la Commission d'Examen

MM. JACQUEMAIN, *Président.*

PERROT, DUFFIEUX, } *Examinateurs.*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1956

FACULTÉ DES SCIENCES

Date de la soutenance : **20 juillet 1956.**

Nom du Candidat : **JUNG.**

Prénom : **René.**

Numéro d'ordre : **25.**

JUNG (René). — Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.— *Besançon*, Imprimerie Jacques et Demontrond, 1956, in-8°, 116 p.

Th. Sc. Besançon 1956, N° 25.

JUNG (René). — Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.— *Besançon*, Imprimerie Jacques et Demontrond, 1956, in-8°, 116 p.

Th. Sc. Besançon, 1956, N° 25.

JUNG (René). — Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.— *Besançon*, Imprimerie Jacques et Demontrond, 1956, in-8°, 116 p.

Th. Sc. Besançon, 1956, N° 25.

JUNG (René). — Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.— *Besançon*, Imprimerie Jacques et Demontrond, 1956, in-8°, 116 p.

Th. Sc. Besançon, 1956, N° 25.

N° d'ordre : 25

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

POUR OBTENIR

le TITRE de DOCTEUR ÈS SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de BESANÇON

PAR

René JUNG

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re Thèse. — **Contribution à l'étude de complexes à iode monovalent positif. Etude de leur action sur des composés éthyléniques.**

2e Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 20 Juillet 1956 devant la Commission d'Examen

MM. JACQUEMAIN, *Président.*

PERROT, DUFFIEUX, *Examinateurs.*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547625_0032

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

DOYEN

M. CHATELET, O. A.

ASSESSEUR

M. JULLIEN, O. ✻, ✻, ✻, O. I.

PROFESSEURS

MM.	BAILLAUD, ✻, O. I.	Astronomie.
	CHATELET, O. A.	Calcul Différentiel et Intégral.
	THIRY	Mécanique Rationnelle et Appliquée.
	PERROT, O. I.	Chimie Générale.
	JACQUEMAIN, ✻, ✻, O. I.	Chimie Appliquée.
	DREYFUSS, O. A.	Géologie et Minéralogie.
	JULLIEN, O. ✻, ✻, ✻, O. I.	Zoologie.
	TRONCHET, O. I.	Botanique.
	MESNAGE, O. I.	Chronométrie.
	DUFFIEUX, O. I., M. A.	Physique.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.	CROISOT	Mathématiques Générales.
	QUANTIN, O. A.	Botanique.
	THÉOBALD, ✻, O. A.	Géologie.

SECRÉTAIRE DES FACULTÉS

M. ROUQUAIROL.

A MES PARENTS

A MA SŒUR

En témoignage de mon affection.

A Monsieur JACQUEMAIN,
Directeur de l'Institut de Chimie de Besançon.

Hommages respectueux et reconnaissants.

INTRODUCTION

Comme l'a montré M. Ch. Prévost [1], l'action de l'iode sur le benzoate d'argent sec permet d'obtenir un complexe iodoargentobenzoïque. A cet auteur revient le mérite d'avoir mis au point cette réaction et d'avoir étudié les propriétés de ce complexe. Celui-ci permet, en particulier, l'obtention d'esters benzoïques suivant les réactions :

$$2\ Ar{-}COO{-}Ag + I_2 \longrightarrow IAg(Ar{-}COO)_2 + AgI$$

$$IAg(Ar{-}COO)_2 + \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ R' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ CH{-}O{-}CO{-}Ar \\ | \\ CH{-}O{-}CO{-}Ar \\ | \\ R' \end{matrix} + AgI$$

Dans un travail préliminaire, nous avions voulu appliquer cette méthode à l'antipyrine, avec l'espoir d'en préparer un diester ; nous avions aussi essayé d'obtenir un complexe semblable à celui de Prévost, avec l'acide amino-1 salicylique, mais les résultats obtenus ne nous ont pas donné satisfaction : l'antipyrine forme l'iodo-4 antipyrine et l'amino-1 salicylate d'argent ne forme plus de complexe.

Le présent travail a été entrepris dans le but de donner suite aux travaux de MM. R. Jacquemain et A. Moskovits sur les complexes nitrobenzoïques et de généraliser davantage cette méthode de Prévost.

Dès le début de nos travaux, nous avons remarqué que ce sont les acides aromatiques substitués en position 4 qui donnent les résultats les plus nets, les plus simples et les plus constants. La nature des substituants a, de plus, une action fondamentale sur les rendements obtenus.

Les acides étudiés sont les suivants :

— dinitro-3.5 benzoïque,
— dinitro-2.4 benzoïque,
— nitro-4 benzoïque,
— benzoïque,
— bromo-4 benzoïque,
— méthyl-4 benzoïque,
— méthoxy-4 benzoïque,
— diméthylamino-4 benzoïque ;

nous les avons fait réagir sur les composés éthyléniques suivants :

— éthylène,
— propylène,
— styrolène,
— benzoate d'allyle.

Nous avons divisé ce travail en trois parties :

— *la première* est un exposé des méthodes utilisées pour la préparation des matières premières ; en effet, les quantités importantes de celles-ci et leur diversité nous ont obligé à les préparer souvent nous-mêmes ;

— *la deuxième* est consacrée à une bibliographie ayant trait à l'action des halogènes sur les sels d'argent secs. Cette étude bibliographique nous a permis d'envisager une nouvelle structure pour ces complexes ;

— dans *la troisième*, nous étudions la préparation, les propriétés de ces complexes, puis l'action de ceux-ci sur les doubles liaisons. Dans cette partie, nous donnons aussi la description des substances ainsi obtenues et une interprétation des résultats.

Si l'on trouve quelques mérites à ce travail, que l'on veuille bien reporter la plus grande part à l'enseignement que j'ai reçu de mes Professeurs, en particulier de M. Jacquemain, Directeur de l'Institut de Chimie de Besançon, qui a bien voulu m'accueillir dans ses laboratoires. Il a de plus grandement facilité ma tâche lors de la préparation des matières premières. Je tiens à lui témoigner ma vive reconnaissance pour les précieux conseils, qu'il m'a prodigué au cours de ce travail.

Que M. le Professeur Martinet, auprès duquel j'ai trouvé appui et encouragement, veuille bien recevoir ici l'expression de ma profonde gratitude.

Que M. Mesnage, Directeur de l'Institut de Chronométrie, trouve ici l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements pour l'intérêt qu'il m'a manifesté lors de l'étude de mon deuxième sujet.

Mes remerciements très vifs vont aussi à MM. les Professeurs Perrot et Duffieux qui ont aimablement accepté de faire partie de mon jury.

Je ne saurais non plus oublier mes camarades et mes amis de laboratoires, qu'ils soient assurés de mon amicale sympathie.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES ACIDES

ACIDE DINITRO-3,5 BENZOIQUE

Méthodes de préparation.

1. *Par oxydation du dinitro-3.5 toluène*

W. Staedel (2) oxyde le dinitro-3.5 toluène par un mélange sulfochromique constitué d'acide sulfurique dilué au tiers et de la quantité théorique de bichromate de potassium.

H. Hübner (3) réalise cette oxydation par de l'acide nitrique de *d.* : 1,5 à une température de 150°.

2. *Par nitration de l'acide nitro-3 benzoïque*

H. Hübner (3) utilise à cet effet 100 gr. d'acide nitro-3 benzoïque et un mélange sulfonitrique constitué de 500 gr. d'acide nitrique de *d.* : 1,5 et de 600 gr. d'acide sulfurique de *d.* : 1,84. Il chauffe ce mélange pendant dix à douze heures.

D. Muretow (4), par contre, ne chauffe que pendant quatre à cinq heures, 100 gr. d'acide nitro-3 benzoïque avec 190 gr. d'acide nitrique fumant de *d.* : 1,48 à 1,49 et 350 gr. d'acide sulfurique de *d.* : 1,84.

3. *Par nitration de l'acide benzoïque*

F. Tiemann et W. E. Judson (5) réalisent cette nitration par chauffage prolongé de l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique et nitrique fumants.

W. Mischler (6) recommande d'utiliser une partie d'acide benzoïque pour quatre parties d'acide nitrique fumant et deux parties d'acide sulfurique fumant.

A. Shukoff (7), par contre, dissout d'abord 20 gr. d'acide benzoïque dans 200 gr. d'acide sulfurique de *d.* : 1,84 ; il ajoute à froid 55 gr. d'acide nitrique de *d.* : 1,5 et chauffe ce mélange pendant huit à dix heures sur bain-marie bouillant, puis une à deux heures sur bain de sable.

H. G. Bethmann (8) dissout aussi 20 gr. d'acide benzoïque dans 180 gr. d'acide sulfurique de *d.* : 1,84 et ajoute à froid 80 gr. d'acide nitrique de *d.* : 1,50. Il effectue la nitration à une température de 160°.

H. Hübner (3) fait réagir à chaud pendant quatre heures, 20 gr. d'acide benzoïque sur un mélange sulfonitrique constitué de 180 gr. d'acide sulfurique concentré et de 50 gr. d'acide nitrique fumant.

H. A. Sirks (9) préconise l'usage d'un mélange sulfonitrique constitué de 185 gr. d'acide sulfurique de *d.* : 1,84 et de 50 gr. d'acide nitrique de *d.* : 1,52, pour 20 gr. d'acide benzoïque. Il effectue la réaction à la température du bain-marie bouillant, pendant douze heures.

Cette dernière méthode, par nitration directe, nous a paru la plus avantageuse, à cause de la facilité de la préparation, de l'excellent rendement obtenu et de la pureté de l'acide préparé.

H. A. Sirks, en particulier, donne un mode opératoire très détaillé, auquel nous nous sommes conformés.

Mode opératoire utilisé. — On nitre, en chauffant au bain-marie pendant deux fois dix heures, 50 gr. d'acide benzoïque, avec un mélange sulfonitrique, constitué de 85 cm³ d'acide nitrique de *d.* : 1,52 et 250 cm³ d'acide sulfurique de *d.* : 1,84. L'acide cherché se dépose abondamment pendant le refroidissement. La précipitation est rendue totale par dilution de la solution. Le lendemain, l'acide dinitrobenzoïque se rassemble en petites tablettes au fond du cristallisoir. La partie aqueuse est décantée à l'aide d'un siphon. L'acide brut est essoré et lavé avec un peu d'eau glacée ; il est enfin recristallisé dans l'eau.

Les rendements obtenus correspondent à ceux indiqués par H. A. Sirks, soit 57 % ; sauf une fois, où nous avons obtenu un rendement de 69 %.

Propriétés. — L'acide dinitro-3.5 benzoïque cristallise :

— par concentration d'une solution aqueuse en trapèzes caractéristiques simples ou doubles (10) ;

— par refroidissement d'une solution aqueuse saturée chaude, en tablettes (5) quadratiques très minces (4) ;

— à partir d'une solution alcoolique, en gros prismes transparents (4) monocliniques (11).

Cet acide est sublimable (2, 5), mais se décompose légèrement (4).

A 25°, un litre d'eau en dissout 0,0062 mol. gr. (12) soit 1,32 gr. Une partie d'acide se dissout dans 53 parties d'eau bouillante (4). Il est plus facilement soluble dans l'alcool que dans l'eau (1). Il est très soluble dans

l'alcool et l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans l'éther ordinaire, le sulfure de carbone et le benzène [3].

Le point de fusion varie, suivant les auteurs, de 200° à 206°4 [2,3,4,5,6,7,9,11,13,14,15] et la constante de dissociation de $1{,}51 \cdot 10^{-3}$ à $1{,}63 \cdot 10^{-3}$ [8,9,14,16,17].

L'acide dinitro-3.5 benzoïque, que nous avons préparé, se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide et l'éther ordinaire.

F. : 202°-202°5

ACIDE DINITRO-2.4 BENZOIQUE

Méthodes de préparation.

1. *Par nitration*

P. Griess [18] nitre l'acide nitro-2 benzoïque par un mélange sulfonitrique. Mais la réaction fournit, en outre, les acides dinitro-2.5 et -2.6 benzoïques et de la dinitro-2.4.6 résorcine. Il sépare les acides isomères par recristallisation de leurs sels de baryum.

H. Hübner et A. Stromeyer [19] nitrent l'acide nitro-4 benzoïque par un mélange sulfonitrique constitué de volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.

A. Claus et W. Halberstadt [20], par contre, opérant en tube scellé, effectuent cette même nitration par un mélange sulfonitrique constitué d'une partie d'acide nitrique et de deux parties d'acide sulfurique.

2. *Par nitration et oxydation*

E. L. Brown et N. Campbell [21] obtiennent par nitration et oxydation de l'acide phénylacétique, par l'acide nitrique fumant, un rendement de 57 % en acide dinitro-2.4 benzoïque pur.

3. *Par oxydation*

P. Friedländer et P. Cohn [22] préparent cet acide par oxydation de la dinitro-2.4 benzaldéhyde, en milieu acétique, à l'ébullition, par une solution d'acétate ou de nitrate d'argent.

F. Sachs et R. Kempf [23] oxydent électrolytiquement le dinitro-2.4 toluène en milieu sulfurique et à une température de 90° à 95°.

F. Tiemann et W. E. Judson [5] préparent cet acide aussi par oxydation du dinitro-2.4 toluène. Ils la réalisent par chauffage à 100°, sous pression, avec de l'acide nitrique fumant.

W. Michler ([6]) opère de la même manière, mais à une température de 140° à 150°.

H. A. Sirks ([9]) réalise cette oxydation par le permanganate en milieu acide sulfurique à 50 % et à une température de 45°.

C. Häussermann ([24]) opère de même, mais à une température de 90° à 95°.

T. Curtius et H. F. Bollenbach ([25]), par contre, effectuent l'oxydation, toujours du dinitro-2.4 toluène, par l'acide chromique à une température de 45° à 50° et en milieu sulfurique concentré.

4. *Par diazotation suivie d'hydrolyse*

F. R. Storrie ([26]) prépare cet acide par saponification du nitrile dinitro-2.4 benzoïque, obtenu par diazotation de la dinitro-2.4 aniline. Cette diazotation s'effectue par la méthode de Hodgsen et Walker.

L'acide dinitro-2.4 benzoïque, que nous avons préparé, a été obtenu par oxydation du dinitro-2.4 toluène. Celui-ci est obtenu lui-même par nitration d'un mélange de nitro-2 et nitro-4 toluènes que l'on obtient facilement.

a) **Préparation du dinitro-2.4 toluène**

La nitration du mélange de nitro-2 et de nitro-4 toluènes a été effectuée suivant la technique de C. Häussermann ([24]). L'utilisation d'un mélange de ces deux mononitrotoluènes ne présente que très peu d'inconvénients ; en effet, la nitration du nitro-2 toluène donne le dinitro-2.4 toluène cherché avec un rendement de 67 % et du dinitro-2.6 toluène avec un rendement de 33 %. Par contre, la nitration du nitro-4 toluène fournit un rendement de 100 % en dinitro-2.4 toluène ([27], [28]).

Mode opératoire utilisé. — 100 cm³ du mélange des nitrotoluènes sont nitrés par un mélange sulfonitrique constitué de 75 cm³ d'acide nitrique de *d.* : 1,50 et 150 cm³ d'acide sulfurique de *d.* : 1,84 à une température de 60° à 65°. On ajoute l'acide en deux heures, puis on chauffe une demi-heure à 85°. Le mélange nitré est versé dans deux litres d'eau froide ; il précipite immédiatement une masse jaune claire que l'on lave à l'eau froide. On essore et lave jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres.

Le dinitrotoluène brut est séché à l'air, puis purifié par recristallisation dans l'alcool. Par lent refroidissement, il cristallise en longues aiguilles de couleur jaune claire que l'on essore et lave à l'alcool froid. Le dinitro-2.4 toluène, ainsi obtenu, est pratiquement pur. Son point de fusion est de 69° à 69°5 au lieu de 70°5 ([29]). Une nouvelle recristallisation de ce dinitro-2.4 toluène dans l'alcool n'augmente pas le point de fusion.

Le dinitro-2.6 toluène, qui s'est formé en petites quantités lors de la nitration, est plus soluble dans l'alcool et ne cristallise que par un

refroidissement plus énergique de la solution alcoolique. Le dinitro-2.6 toluène obtenu ainsi est presque pur comme l'indique son point de fusion qui est de 64° au lieu de 66°.

Le rendement obtenu en dinitro-2.4 toluène est de 86 %, alors que C. Häussermann indique un rendement de 98 % en partant de nitro-4 toluène pur.

Propriétés. – Le dinitro-2.4 toluène cristallise en aiguilles jaunes claires dans le sulfure de carbone. Ce sont des cristaux monocliniques de couleur jaune ([30]). Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles brillantes, presque insolubles dans l'eau et bouillant vers 300° avec légère décomposition ([31]).

Il est difficilement soluble dans l'alcool froid et dans l'éther froid, mais il est facilement soluble dans le benzène ([29]).

Sa solubilité dans un très grand nombre de solvants a été déterminée par L. Deswergnes ([32]). Nous citerons seulement (solubilité à 15°, exprimée en gr. pour 100 gr. de solvant) :

Toluène.....	45,470
Alcool éthylique à 96 %	1,916
Alcool éthylique à 100 %	3,039
Eau à 22°	0,027
Eau à 100°	0,254

Le point de fusion varie suivant les auteurs de 69°5 à 71° ([24], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34]).

Le dinitro-2.4 toluène, que nous avons préparé, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunes et, dans l'eau, en longues aiguilles ocres de 1 cm. environ.

F. : 69°-69°5

b) **Oxydation du dinitro-2.4 toluène en acide dinitro-2.4 benzoïque.**

Il y a deux méthodes principales :

1. oxydation par le mélange sulfochromique ;
2. oxydation par le permanganate.

1. **Oxydation par le mélange sulfochromique.** — Nous avions d'abord choisi cette méthode mise au point par T. Curtius et H. F. Bollenbach ([25]), qui nous avait semblé la plus avantageuse et la plus simple.

Mode opératoire utilisé. — 100 gr. de dinitro-2.4 toluène sont dissous à une température de 45° à 50° dans 600 cm³ d'acide sulfurique concentré. Tout en agitant, on introduit en deux heures, 100 gr. d'acide chromique. Il faut refroidir la masse réactionnelle afin d'éviter toute inflammation et explosion. Après l'addition d'acide chromique, on étend d'eau froide, tout en refroidissant, jusqu'à ce qu'il se sépare une bouillie cristalline. On laisse reposer, filtre et lave les cristaux à l'eau. On obtient ainsi un

mélange de dinitro-2.4 toluène n'ayant pas réagi et d'acide dinitro-2.4 benzoïque.

La séparation s'effectue en dissolvant l'acide dans une solution de carbonate de soude froide et en le reprécipitant par l'acide sulfurique dilué. On filtre les cristaux rouges obtenus qui fondent vers 172° à 175°.

Pour décolorer ceux-ci, on les dissout dans une solution de carbonate de soude, et l'on fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que, par reprécipitation, on obtienne des cristaux incolores.

T. Curtius et H. F. Bollenbach indiquent qu'en opérant ainsi, ils obtiennent, à partir de 100 gr. de dinitro-2.4 toluène, 40 gr. d'acide dinitro-2.4 benzoïque brut et autant de dinitro-2.4 toluène n'ayant pas réagi.

Comme l'avaient déjà remarqué E. L. Brown et N. Campbell ([21]) et F. R. Storrie ([26]), cette méthode n'est pas excellente ; elle ne nous a pas non plus donné satisfaction. En effet, la décoloration par le chlore bien que notable, n'a jamais été complète. Même après plusieurs recristallisations dans l'eau et dans l'alcool, l'acide reste toujours coloré en rouge ou en brun foncé et présente un point de fusion de 165° à 170° au lieu de 179°.

En plus des difficultés de purification de cet acide, le rendement n'est que de 10 à 15 %. Pour ces raisons, nous avons abandonné cette technique et utilisé l'oxydation par le permanganate en milieu acide.

2. **Oxydation par le permanganate en milieu sulfurique.** — Nous nous sommes inspirés de la méthode donnée par H. A. Sirks ([9]) ; elle nous a donné satisfaction.

Mode opératoire utilisé. — L'oxydation s'effectue en introduisant lentement et par petites quantités le permanganate solide, finement pulvérisé, dans un mélange constitué de 20 gr. de dinitro-2.4 toluène et 150 cm³ d'acide sulfurique concentré dilué avec 750 cm³ d'eau. On maintient la température vers 90°.

Dès le début de la réaction, il se forme un précipité noir de bioxyde de manganèse ; le milieu étant fortement acide, l'apparition de ce précipité prouve la difficulté d'oxyder le dinitrotoluène.

Théoriquement deux molécules de permanganate réagissent sur une molécule de dinitro-2.4 toluène. Pratiquement, il a fallu en ajouter un excès de 40 à 50 % pour obtenir la fin de l'oxydation indiquée par la persistance de la couleur violette de la solution.

On peut plus facilement reconnaître ce stade, en portant quelques gouttes de la solution sur une feuille de papier filtre. D'après la couleur de l'auréole, on peut apprécier la fin de la réaction.

L'oxydation terminée, la solution est filtrée à chaud. L'excès de permanganate du filtrat est détruit par du bisulfite. Après refroidissement, l'acide cristallise en paillettes brillantes et jaunâtres. Il est ensuite essoré, lavé et séché.

On obtient ainsi 7 à 9 gr. par opération, soit un rendement de 30 à 40 %. Il est meilleur si l'on opère lentement et à une température plus basse (80 à 85°), mais alors la durée de l'opération est plus longue (4 heures au lieu de 2 à 3 heures).

Remarques. — 1. Il est important de poursuivre l'oxydation jusqu'à coloration violette persistante sous peine de retrouver du dinitro-2.4 toluène mélangé à l'acide. La séparation, quoique aisée, ne peut se faire qu'avec une diminution importante de rendement, l'acide étant soluble dans l'eau. Il vaut mieux détruire par une oxydation plus poussée un peu d'acide, et oxyder en même temps tout le dinitro-2.4 toluène.

2. Les différents essais ont montré que l'on n'a pas intérêt à utiliser plus de 20 gr. de dinitrotoluène pour 800 à 900 cm^3 de solution totale. Le rendement en acide n'augmente pas et l'on retrouve le dinitro-2.4 toluène en excès, non attaqué.

Propriétés. — L'acide dinitro-2.4 benzoïque cristallise dans l'eau en lames presque blanches ([9]), en aiguilles ([19]), écailles ([23]) ou prismes ([5], [18]), et, dans le benzène, en petites aiguilles brillantes ([24]). Il fond dans l'eau bouillante ([5], [18], [19], [25]).

100 parties d'eau à 25° en dissolvent 1,849 partie ([20]).

140 parties de benzène à 30° en dissolvent 1 partie ([24]).

Il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène chaud et l'eau chaude ([19]) ; facilement soluble dans l'éther ordinaire, difficilement soluble dans le benzène ([24]), l'eau et l'alcool froids ([25]).

Il possède un goût amer ([19], [23]) et est sublimable sans décomposition ([5]).

Le point de fusion varie, suivant les auteurs, de 179° à 182° ([5], [6], [9], [14], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26]).

Constante de dissociation à 25° : $3{,}85.10^{-2}$ ([9]).

L'acide dinitro-2.4 benzoïque, que nous avons obtenu, est cristallisé en prismes de couleur jaune pâle et de goût amer.

F. : 179°-180°

ACIDE NITRO-4 BENZOIQUE

L'acide nitro-4 benzoïque est préparé par oxydation du nitro4 toluène, celui-ci étant obtenu par nitration directe du toluène.

a) Préparation du nitro-4 toluène.

Elle a été effectuée suivant les indications de F. Beilstein et A. Kuhlberg ([29]).

Mode opératoire utilisé. — La nitration est faite à l'aide de deux à trois fois la quantité théorique d'acide nitrique (*d.* : 1,475) à une température comprise entre 0° et — 5°. Après dilution du mélange réactionnel avec trois fois son volume d'eau, la couche huileuse est décantée et lavée avec une solution de bicarbonate afin d'éliminer les acides nitrobenzoïques formés. Elle est ensuite séchée et distillée. La fraction distillant au-dessus de 229° se prend en masse après refroidissement à — 5° à — 10°. Elle est essorée soigneusement.

Le nitro-4 toluène ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool jusqu'à ce qu'il présente un point de fusion de 51°.

La fraction distillant au-dessous de 229°, constituée de nitro-2 et de nitro-4 toluènes est conservée et sert comme nous l'avons dit plus haut, à la préparation du dinitro-2.4 toluène.

L'alcool de recristallisation est distillé et le résidu obtenu est mélangé à la fraction des nitrotoluènes distillant au-dessus de 229°.

L'huile recueillie lors de l'essorage est ajoutée au produit de nitration brut, avant la distillation, lors d'une opération ultérieure.

Propriétés. — Le nitro-4 toluène cristallise, par évaporation lente d'une solution alcoolique ou éthérée, en rhomboèdres de formes bipyramidales, de couleur jaune pâle ([30]).

Il peut exister sous deux variétés, l'une très stable, l'autre extrêmement instable ([35]).

Sa solubilité dans un très grand nombre de solvants, a été déterminée par L. Deswergnes ([32]). Nous citerons seulement (solubilité à 15°, exprimée en gr. pour 100 gr. de solvant) :

Toluène	104,95
Benzène	127,64
Alcool éthylique à 96 %	8,58
Alcool éthylique à 100 %	16,64
Eau à 14°5	0,0040
Eau à 100°	0,0116

La densité varie de d_{55}^{55} : 1,1392 à d_{65}^{65} : 1,1358 ([36]).

Le point de fusion varie suivant les auteurs de 51°3 à 54° ([28], [29], [30], [32], [33], [34], [37], [38], [39], [40]) et le point d'ébullition de 237°7 à 238°8 ([39], [41], [42]).

Le nitro-4 toluène, que nous avons préparé, est cristallisé en paillettes brillantes de couleur jaune très clair. Il est très soluble dans le benzène et le toluène et soluble dans l'alcool.

F. : 51°-51°5

Eb. : 238°

b) **Oxydation du nitro-4 toluène en acide nitro-4 benzoïque.**

Il y a deux méthodes principales :

1. oxydation par le mélange sulfochromique ;
2. oxydation par le permanganate.

Nous avons essayé les deux méthodes qui nous ont donné satisfaction.

1. **Oxydation chromique.** — Nous nous sommes conformés au mode opératoire très précis de O. Kamm et A. O. Matthews ([43]).

Mode opératoire utilisé. - On oxyde 0,85 mol. de nitro-4 toluène par 1,15 mol. de bichromate en milieu sulfurique dilué (850 gr. d'acide sulfurique concentré pour 750 gr. d'eau). L'oxydation est rapide ; elle est terminée en une heure environ.

Après refroidissement, on précipite l'acide par addition d'eau ; on l'essore et on le lave à l'eau acidulée.

Pour le purifier, on le dissout dans une solution de soude à 5 %, on sépare par filtration l'oxyde de chrome restant, ainsi que les traces de nitro-4 toluène non attaqué.

L'acide nitré est précipité, en versant sa solution sodique dans une solution d'acide sulfurique dilué. Il est ensuite filtré et lavé soigneusement.

Les rendements obtenus : 80 à 85 % correspondent à ceux qui sont indiqués par O. Kamm et A. O. Matthews (82-86 %).

2. **Oxydation permanganique.** — Nous avons utilisé la méthode de A. Michael et T. H. Norton ([44]) d'oxydation par le permanganate en milieu alcalin, en faisant réagir 2,5 mol. de permanganate de potassium sur une molécule de nitro-4 toluène en solution très diluée (environ 40 parties d'eau pour une partie de permanganate). Le rendement est excellent : 85 %, l'acide obtenu est très pur, mais la méthode a l'inconvénient d'être assez longue.

Propriétés. — L'acide nitro-4 benzoïque, recristallisé dans l'eau ([45], [46]) ou dans l'alcool ([47]) se présente sous forme de paillettes. Ces cristaux monocliniques ([48]) sont faiblement colorés en jaune ([46], [47]), se sublimant en fines aiguilles ([45]).

L'acide nitro-4 benzoïque est soluble dans l'alcool, l'éther ordinaire ([47]) et l'eau bouillante ([45]). Il est difficilement soluble dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude ([46]). Il possède un goût amer ([46]).

Le point de fusion de cet acide varie suivant les auteurs de 237° à 242°4 ([14], [15], [44], [45], [46], [47], [49], [50]).

Constante de dissociation à 25° : 4,1 à $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ ([14]),
$3{,}96 \cdot 10^{-4}$ ([15], [51]).

L'acide nitro-4 benzoïque, que nous avons préparé, est cristallisé en petits prismes de couleur jaune.

F. : 240°

ACIDE BROMO-4 BENZOIQUE

L'acide bromo-4 benzoïque a été préparé par oxydation du bromo-4 toluène ([52], [53]) ; celui-ci est obtenu par réaction de SANDMEYER sur le sel de diazonium de la paratoluidine ([54]).

a) Préparation du bromo-4 toluène.

Il a été préparé, suivant les indications de L. A. BIGELOW ([54]).

Mode opératoire utilisé. — 1. *Préparation du mélange bromure cuivreux-acide bromhydrique* : on fait bouillir à reflux pendant cinq à six heures (jusqu'à coloration jaunâtre) un mélange constitué de 63 gr. de sulfate de cuivre, 20 gr. de copeaux de cuivre, 154 gr. de bromure de sodium, 30 gr. d'acide sulfurique concentré et un litre d'eau.

2. *Préparation du sel de diazonium.* — On refroidit vers 10° à 15° une solution constituée de 105 gr. de paratoluidine, de 96 gr. d'acide sulfurique concentré et de un litre d'eau. On ajoute lentement pendant une demie à une heure, 70 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse.

3. *Préparation du bromo-4 toluène.* — Dans la solution renfermant le mélange bromure cuivreux-acide bromhydrique, maintenu à l'ébullition et dans laquelle passe un violent courant de vapeur, on introduit peu à peu le sel de diazonium préparé précédemment. Dans ces conditions, le bromo-4 toluène formé est entraîné directement à la vapeur.

Le bromo-4 toluène recueilli est lavé successivement à la soude, à l'acide sulfurique concentré et enfin à l'eau. Après séchage, il est distillé.

L. A. BIGELOW indique un rendement de 70 à 73 % de la quantité théorique. Nous avons obtenu un rendement de 65 à 71 %.

Propriétés. — Le bromo-4 toluène recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux incolores ([55]). Il cristallise dans le système rhomboédrique ([56]).

La densité varie de d_4^{32} : 1,38977 à d_{100}^{100} : 1,3637 ([36], [57]).

Le point de fusion varie, suivant les auteurs, de 26° à 28°5 ([37], [40], [54], [55], [56], [57], [58] [59]), et le point d'ébullition de 183° à 185°2 ([36], [42], [54], [55], [59]).

Le bromo-4 toluène, que nous avons préparé, est cristallisé en gros prismes transparents et incolores.

F. : 26°

Eb. : 183°

b) Oxydation du bromo-4 toluène en acide bromo-4 benzoïque

L'acide bromo-4 benzoïque a été préparé par oxydation du bromo-4 toluène par le mélange sulfochromique.

G. Errera ([52]) chauffe à reflux pendant trois jours, 30 gr. de bromo-4 toluène, 240 gr. de bichromate de potassium, 330 gr. d'acide sulfurique et 360 gr. d'eau.

L. Jackson et G. W. Rolfe ([53]), par contre, ne chauffent à reflux que pendant douze heures, un mélange formé de 150 gr. de bromo-4 toluène, 400 gr. de bichromate de potassium, 550 gr. d'acide sulfurique et 600 gr. d'eau.

Pour ces deux méthodes, les auteurs indiquent respectivement un rendement de 30 % et de 40 à 70 %. Mais comme ils partent tous les deux d'un mélange de bromo-4 et de bromo-2 toluènes, ces rendements ne sont pas absolus, car seul le bromo-4 toluène, dans ces conditions, s'oxyde en acide bromo-4 benzoïque *(loc. cit.)*.

Nous avons utilisé les deux procédés : l'acide obtenu dans les deux cas est bien pur et, compte tenu du bromo-4 toluène récupéré, les rendements sont très sensiblement identiques : 65 % et 64 %.

Ces deux méthodes se différencient essentiellement par le fait que le bromo-4 toluène, n'ayant pas réagi (50 % environ de la quantité mise en jeu), est récupérable dans la méthode de J. Jackson et G. W. Rolfe, alors que dans celle de G. Errera, 2 à 3 % seulement de bromo-4 toluène ne sont pas oxydés. De plus, au bout de 24 heures de chauffage, il apparaît dans le réfrigérant des vapeurs rouges de brome, dont la quantité augmente de plus en plus. G. Errera attribue la formation de ces vapeurs à la décomposition du bromo-2 toluène seul. Au cours de nos expériences, nous avons constaté ce même fait ; mais n'ayant que du bromo-4 toluène dans le ballon, il en résulte donc que celui-ci se décompose aussi dans ces conditions opératoires.

Purification de l'acide bromo-4 benzoïque.

Lorsque la réaction d'oxydation est terminée, le bromo-4 toluène non oxydé est entraîné à la vapeur.

Le distillat est légèrement alcalinisé, afin d'éliminer les traces d'acide entraînées avec le bromo-4 toluène ; ce dernier est ensuite extrait à l'éther.

La masse réactionnelle, restant dans le ballon, est diluée de son volume d'eau et, après refroidissement, les sels de chrome sont filtrés. L'acide brut est traité à l'ébullition par une solution de soude à 10 % ; on filtre l'hydroxyde de chrome. Le filtrat légèrement coloré en jaune orangé est acidifié par l'acide sulfurique dilué. L'acide cherché précipite en gros flocons ; on le filtre et on le lave à l'eau légèrement acide. L'acide bromo-4 benzoïque présente alors un point de fusion de 243° au lieu de 251° ; sa purification est achevée par une recristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — L'acide bromo-4 benzoïque, recristallisé dans l'éther ordinaire, se présente sous forme d'aiguilles ([60]), recristallisé dans l'alcool, sous forme de paillettes ([61]), et dans le benzène, il se présente sous forme de prismes monocliniques ([62]).

Il est soluble dans l'alcool, l'éther ordinaire, peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide ([60]).

Le point de fusion de cet acide varie, suivant les auteurs, de 245° à 255° ([15], [52], [53], [55], [60], [61], [62], [63]).

La constante de dissociation de cet acide n'est pas connue, à cause de sa trop faible solubilité dans l'eau ([14], [51]).

L'acide bromo-4 benzoïque, que nous avons préparé, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches.

F. : 251°

Constante de dissociation : $(6,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$.

Nous avons déterminé cette constante de dissociation par la mesure du p_H d'une solution sursaturée de l'acide dans l'eau. Ainsi pour une concentration de 0,0756 gr. par litre, soit $3,761 \cdot 10^{-4}$ mol. par litre, à une température de 20°, le p_H de cette solution est de 3,82, d'où :

$$K = (6,06 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$$

ACIDE MÉTHYL-4 BENZOIQUE

L'acide méthyl-4 benzoïque a été obtenu par saponification du méthyl-4 benzonitrile-1 ([64]), obtenu lui-même par diazotation de la paratoluidine, suivie de la réaction de Sandmeyer ([65]).

a) **Préparation du méthyl-4 benzonitrite-1.**

Nous nous sommes inspirés du mode opératoire très détaillé, donné par H. T. Clarke et R. R. Read ([65]).

Mode opératoire utilisé. — On neutralise, à une température voisine de 0°, une solution chlorhydrique de 2 mol. de sel de diazonium de la paratoluidine, par du carbonate de soude. Ce sel de diazo est ensuite décomposé à une température comprise entre 0° et 5°, en présence de 500 cm^3 de benzène, par une solution de cyanure cuivreux, préparée par action de 2,2 mol. de chlorure cuivreux sur 6,5 mol. de cyanure de sodium dans 2 litres d'eau. Dès que la solution du sel de diazo entre en contact avec le cyanure cuivreux, il se forme un dérivé d'addition très instable, qui se décompose immédiatement, en libérant l'azote qu'il contient. Cette décomposition peut se faire d'une manière brutale presque explosive, aussi est-il nécessaire d'agiter vigoureusement, de façon à disperser convenablement le benzène dans le milieu réactionnel. Le benzène a pour but d'extraire le nitrile formé et de diminuer la viscosité du produit intermédiaire.

Le lendemain, la couche aqueuse est décantée et la couche huileuse est entraînée à la vapeur. Le distillat, extrait au benzène, est séché, puis distillé sous vide. Le nitrile se solidifie dans le vase récepteur en une masse d'aiguilles incolores.

H. T. Clarke et R. R. Read indiquent un rendement de 61 à 70 % de la quantité théorique.

Nous avons obtenu un rendement de 68 %.

Propriétés. — Le méthyl-4 benzonitrile-1 cristallise dans l'alcool soit en aiguilles blanches ([66]), soit en prismes épais et transparents ([67]). Il ne s'altère pas, même après plusieurs années de conservation ([68]).

La densité varie de d_4^{30} : 0,9785 à d_4^{75} : 0,9390 ([36], [69], [70]).

Le point de fusion varie, suivant les auteurs, de 25° à 29°5 ([36], [65], [66], [67], [70], [71]) et le point d'ébullition, sous pression normale, de 215° à 218° ([36], [66], [71]) ; sous 11 mm, il est de 90°5 à 91° ([67]) et sous 20 mm, il est de 104° à 106° ([65]).

Le méthyl-4 benzonitrile-1, que nous avons préparé, est cristallisé en aiguilles blanches qui, après plusieurs mois (10 à 12), commencent à brunir.

F. : 26°5-27°

Eb_{12} : 92° ; Eb_{20} : 105°

b) **Transformation du méthyl-4 benzonitrile-1 en acide méthyl-4 benzoïque, par saponification.**

Cette saponification a été effectuée d'après les indications de J. Herb ([64]).

Mode opératoire utilisé. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit une partie de nitrile et dix parties d'acide sulfurique dilué (six parties d'acide concentré pour quatre parties d'eau). On chauffe jusqu'à ébullition. Après une heure environ, l'acide méthyl-4 benzoïque se sublime en longues aiguilles dans le col du ballon et dans le réfrigérant. Ceci indique la fin de la réaction de saponification. Après refroidissement, la masse est diluée par de l'eau et essorée à la trompe. L'acide est lavé avec un peu d'eau.

Purification de l'acide méthyl-4 benzoïque.

L'acide brut est dissout dans une solution de soude à 10 %. La faible quantité d'amide non saponifiée est insoluble ; on l'élimine par filtration. L'acide est reprécipité par de l'acide chlorhydrique. On l'essore à la trompe et on le redissout, sans l'avoir séché, dans le minimum d'alcool bouillant. On ajoute à cette solution de l'eau jusqu'à léger trouble non persistant. On filtre à chaud et par refroidissement, l'acide méthyl-4 benzoïque cristallise. Il est séché à l'étuve à 80°, température qu'il ne faut pas dépasser par crainte de voir l'acide se sublimer.

Les rendements obtenus sont les suivants : 150 gr. de nitrile ont fourni 166 gr. d'acide, ce qui correspond à un rendement de 96 % de la quantité théorique.

Propriétés. — L'acide méthyl-4 benzoïque se dépose en cristaux blancs de sa solution aqueuse chaude ([71], [72], [73]). Il est facilement soluble dans l'éthanol, le méthanol et l'éther ordinaire ([74]).

100 grammes d'eau en dissolvent à 25°, 0,0345 gr. ([75]) ; à 88°, moins de 1 gr. ([76]) ; à 100°, environ 2 gr. ([76]).

Suivant les auteurs, le point de fusion varie de 176° à 181° ([15], [50], [67], [71], [72], [73], [76], [77], [78], [79]) ; le point d'ébullition de 264° à 275° ([78], [80]) et la constante de dissociation à 25° de $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ à $5{,}15 \cdot 10^{-5}$ ([15], [51], [81], [82]).

L'acide méthyl-4 benzoïque, que nous avons préparé, cristallise en aiguilles blanches dans l'alcool.

F. : 180°-180°5

Analyse pour $C_8H_8O_2$,

Poids moléculaire Calc. : 136,152
Tr. : 135,1

ACIDE MÉTHOXY-4 BENZOIQUE

L'acide méthoxy-4 benzoïque a été préparé par méthylation de l'acide hydroxy-4 benzoïque ([94]), obtenu, soit par fusion oxydante du paracrésol ([88]), soit par isomérisation de l'hydroxy-2 benzoate de potassium ([87]).

Préparation de l'acide hydroxy-4 benzoïque

Méthodes de préparation. — G. Fischer ([83]) le prépare par action de l'acide nitreux sur une solution diluée et bouillante d'acide amino-4 benzoïque, obtenu par réduction de l'acide nitro-4 benzoïque.

H. Kolbe ([84]), O. Hartmann ([85]) et H. Ost ([86]) le préparent par chauffage du phénate de potassium à une température de 180° à 210°, dans un courant de gaz carbonique. En même temps qu'il se forme le sel de potassium de l'acide cherché, il distille une quantité équimoléculaire de phénol.

C. A. Buehler et W. E. Cate ([87]) modifient cette méthode en isomérisant directement sous l'influence de la chaleur, l'hydroxy-2 benzoate de potassium en hydroxy-4 benzoate de potassium.

C. Graebe et H. Kraft ([88]) oxydent le paracrésol par le peroxyde de plomb en présence de potasse caustique fondue.

Pour préparer l'acide hydroxy-4 benzoïque, nous avons utilisé les méthodes de C. A. Buehler et W. E. Cate et de C. Graebe et H. Kraft, qui toutes deux nous ont donné satisfaction.

Modes opératoires utilisés. — a) **Par isomérisation du salicylate de potassium** ([87]) :

Une suspension formée de 0,725 mol. d'acide hydroxy-2 benzoïque dans 150 cm³ d'eau est neutralisée par 0,43 mol. de carbonate de potassium. La solution obtenue est évaporée, puis réduite en poudre et séchée.

L'isomérisation avec formation de phénol est obtenue par chauffage au bain d'huile de ce mélange d'hydroxy-2 benzoate de potassium et de carbonate de potassium à une température de 230° pendant une heure et demie à deux heures.

L'acide cherché précipite par dilution de la masse réactionnelle et neutralisation. Il est purifié par recristallisation dans l'eau.

C. A. Buehler et W. E. Cate indiquent un rendement de 35 à 40 gr. d'acide, soit 70 à 80 % de la quantité théorique. En nous conformant à leur mode opératoire, nous avons obtenu un rendement de 65 à 70 %.

b) **Par oxydation du paracrésol** ([88]).

Dans une marmite en fonte, on chauffe pendant une heure et demie, une molécule de paracrésol, un kilo de potasse et 100 cm³ d'eau à une température de 200 à 220°. Le peroxyde de plomb est introduit lentement, en une heure environ, dans cette masse fondue et agitée par un agitateur en acier inox.

La masse refroidie est traitée à l'eau, neutralisée partiellement, puis filtrée afin d'éliminer l'oxyde de plomb formé au cours de la réaction. Le filtrat est acidifié, l'acide cherché précipite, on le recueille par filtration.

L'acide hydroxy-4 benzoïque est purifié par dissolution dans une solution de bicarbonate de soude et reprécipitation. Il est finalement recristallisé dans l'eau.

C. Graebe et H. Kraft indiquent un rendement de 75,5 %. En nous conformant à leur mode opératoire, et compte tenu du paracrésol récupéré, nous avons obtenu un rendement de 80 %.

Propriétés. — L'acide hydroxy-4 benzoïque cristallise en petites tablettes ([89]) monocliniques ([90], [91]) avec deux molécules d'eau de cristallisation. Il perd cette eau de cristallisation après chauffage à 100° ([83], [91]) ou après un séjour dans un dessicateur sous vide ([84]). A partir de sa solution dans le toluène, il cristallise en écailles ([92]).

100 gr. d'eau à 77° en dissolvent 10,0 gr. ([15]).

100 gr. d'eau à 100° en dissolvent 33,5 gr. ([50]).

Une partie d'acide se dissout dans 125 parties d'eau à 0° ([83], [89]). Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans l'eau chaude est difficilement soluble dans l'eau froide ([91]).

Le point de fusion, varie suivant les auteurs, de 210° à 215° ([15], [50], [83], [87], [89], [91], [92], [93]).

L'acide hydroxy-4 benzoïque, que nous avons préparé, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme de petites aiguilles plates. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

F. : 211°-212°

Méthylation de l'acide hydroxy-4 benzoïque.

Méthodes de préparation. — A. Ladenburg ([90]) prépare l'acide méthoxy-4 benzoïque par chauffage en tube scellé à une température de 120°, d'un mélange constitué d'une mol. d'acide hydroxy-4 benzoïque, deux mol. de potasse et deux mol. d'iodure de méthyle. Puis il saponifie l'ester méthylique de l'acide méthoxy-4 benzoïque formé en même temps.

C. Graebe ([94]), par contre, réalise la méthylation par le sulfate de méthyle en milieu alcalin.

Nous avons employé cette dernière méthode ([94]), car elle nous a paru plus simple que celle de Ladenburg.

Mode opératoire utilisé. — Un mélange constitué de 0,5 mol. d'acide hydroxy-4 benzoïque, 1,25 mol. de soude, 420 cm³ d'eau et de 0,25 mol. de sulfate de méthyle, est agité vigoureusement pendant un quart d'heure. Ce mélange est ensuite chauffé ; dès que la liqueur bout, on ajoute 0,5 mol. de soude. On continue l'ébullition pendant six à sept heures Après refroidissement, l'acide méthoxy-4 benzoïque est précipité par l'acide sulfurique. Après filtration, il est recristallisé dans 600 cm³ d'eau.

C. Graebe indique un rendement de 88 à 90 %.

En nous conformant à son mode opératoire, nous avons obtenu un rendement de 82 %.

Propriétés. — L'acide méthoxy-4 benzoïque cristallise en longues aiguilles brillantes, incolores et sans odeur ([95]). Recristallisé dans l'eau, on obtient des prismes monocliniques ([96]), sublimables ([90]).

Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, soluble aussi dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide ([95]). 100 gr. d'eau à 25° dissolvent 0,0226 gr. de cet acide ([97]).

Le point de fusion de cet acide varie, suivant les auteurs, de 173° à 184°4 ([15], [90], [94], [98], [99]). Le point d'ébullition est de 275° à 280° ([98]).

Constante de dissociation à 25° : $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ ([15], [51]).

L'acide méthoxy-1 benzoïque, que nous avons préparé, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme de petits prismes blancs.

F. : 184°

ACIDE DIMÉTHYLAMINO-4 BENZOIQUE

Méthodes de préparation. — J. Houben et A. Schottmüller ([100]) obtiennent cet acide par méthylation de l'acide amino-4 benzoïque, par le sulfate de méthyle en présence de soude caustique, avec un rendement de 15 %.

J. Johnston ([101]) fait réagir le sulfate de méthyle sur l'acide méthylamino-4 benzoïque.

J. Meisenheimer, E. von Budkewicz et G. Kananow ([102]), en utilisant la méthode de J. Houben et A. Schottmüller ([100]), n'obtiennent que peu d'acide diméthylamino-4 benzoïque. Ils proposent de traiter la diméthylaniline par le phosgène, puis de décomposer le chlorure d'acide par l'eau pour obtenir l'acide cherché.

J. Houben et A. Schottmüller ([103]) proposent encore une autre méthode. Ils chauffent doucement et en absence d'humidité, un mélange de diméthylaniline, d'iodhydrate de diméthylaniline et de tournures de magnésium. Dès que la réaction s'amorce, ils font passer dans le milieu réactionnel un courant de gaz carbonique, tout en augmentant lentement la température à 190° puis 225° ; après dix heures de chauffage, ils décomposent le mélange réactionnel par de l'acide acétique et obtiennent un rendement de 18,3 % en acide diméthylamino-4 benzoïque.

J. Houben et R. Freund ([104]) modifient légèrement cette technique en traitant un mélange d'iodure de méthyl-magnésium, de p.toluidine et de diméthylaniline par un courant de gaz carbonique, en absence d'humidité. Ils chauffent ce mélange pendant vingt-quatre heures en augmentant graduellement la température jusqu'à 215° et obtiennent un rendement de 10 % en acide diméthylamino-4 benzoïque.

H. Wieland, H. vom Hove et K. Börner ([105]) préparent cet acide par chauffage de la bis(diméthylamino)-4.4' benzophénone (cétone de Mischler) en présence de chaux sodée, à une température allant jusqu'à 360°. Ils obtiennent un rendement de 90 %.

H. Staudinger et H. Stockmann ([106]) le préparent, en chauffant l'acide diméthylamino-4 phénylglyoxylique à 120° en milieu sulfurique. Dans ces conditions, cet acide perd quantitativement une molécule d'oxyde de carbone en formant l'acide diméthylamino-4 benzoïque. Ils

préparent l'acide diméthylamino-4 phénylglyoxylique en faisant réagir le dichlorure d'oxalyle sur de la diméthylaniline. Ils obtiennent ainsi le chlorure de l'acide diméthylamino-4 phénylglyoxylique peu stable, qui s'hydrolyse facilement en acide correspondant.

Le grand nombre de méthodes proposées et les faibles rendements indiqués montrent combien cette préparation est délicate.

Nous avons essayé, sans grand résultat, la méthylation de l'acide amino-4 benzoïque par la méthode de J. Houben et A. Schottmüller [100] :

10 gr. d'acide amino-4 benzoïque nous ont fourni 1 gr. d'acide diméthylamino-4 benzoïque, soit un rendement de 8,4 %.

Finalement, nous avons préparé cet acide par réaction de Cannizzaro sur l'aldéhyde diméthylamino-4 benzoïque.

Cette méthode a été proposée par L. Rousset [101], mais le mode opératoire indiqué ne nous ayant pas donné de résultats, nous avons été conduits à mettre au point la technique suivante qui consiste à préparer d'abord l'aldéhyde diméthylamino-4 benzoïque, puis à oxyder cet aldéhyde.

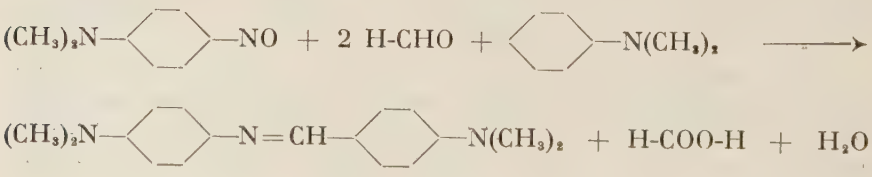
1. Préparation de l'aldéhyde diméthylamino-4 benzoïque.

L'aldéhyde a été préparé selon les indications de R. Adams et G. H. Coleman [108].

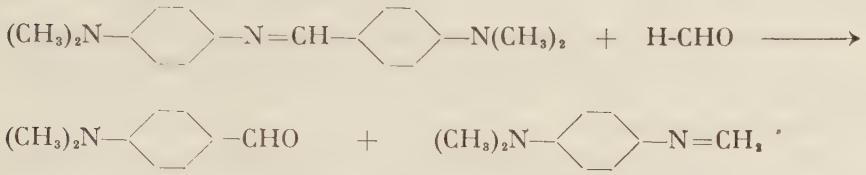
Mode opératoire utilisé. — On prépare d'abord la nitroso-4 diméthylaniline, par action du nitrite de sodium (1,24 mol.) sur une solution chlorhydrique de chlorhydrate de diméthylaniline (1,24 mol.) à une température de 0° :

Le chlorhydrate de nitroso-4 diméthylaniline est filtré et lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué au demi.

On fait réagir ensuite à la température du bain-marie bouillant, le chlorhydrate de nitroso-4 diméthylaniline sur un mélange constitué de 1,5 mol. de diméthylaniline, 125 cm³ d'une solution de formol à 40 % et 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Une vive réaction se produit :



Par neutralisation à la soude, le dérivé benzylidénique jaune se sépare. On le filtre et le lave à l'eau. Il est ensuite mis en suspension dans une solution formée de 1.000 cm³ d'acide acétique à 50 % et de 250 cm³ d'une solution de formol à 40 %. Le dérivé benzylidénique ne tarde pas à entrer en solution et par addition de glace et d'eau, l'aldéhyde cherché cristallise :



On la filtre et on la lave soigneusement.

Purification. — L'aldéhyde est distillé sous vide. La fraction principale est dissoute dans l'alcool et l'aldéhyde est reprécipitée par addition d'eau. Il se forme des petits cristaux granuleux, dont la couleur varie du rose chair au jaune citron.

R. Adams et G. H. Coleman indiquent un rendement de 56 à 59 % de la quantité théorique.

Nous avons nous-mêmes obtenu un rendement de 55 %.

Propriétés. — La diméthylamino-4 benzaldéhyde cristallise dans l'eau en paillettes incolores ([109]) et brillantes ([110]). Elle est soluble dans les solvants organiques usuels, soluble aussi dans les acides ([109]).

Le point de fusion varie, selon les auteurs, de 73° à 75° ([108], [109], [110], [111], [112]).

Eb_{15} : 164°-166° ([112]) ; Eb_{17} : 176°-177° ([113]) ; Eb_{22} : 180° ([108]).

Elle se décompose par chauffage à la pression ordinaire en diméthylaniline et formol ([113]).

La diméthylamino-4 benzaldéhyde, que nous avons préparé, se présente sous forme de paillettes brillantes, légèrement jaunâtres. Elle est facilement soluble dans le benzène, l'alcool et l'acétate d'éthyle, moins soluble dans l'éther ordinaire et peu soluble dans l'eau froide.

F. : 73°

Eb_{18} : 175°-177°

2. Préparation de l'acide diméthylamino-4 benzoïque à partir de la diméthylamino-4 benzaldéhyde.

Nous avons essayé deux méthodes :

a) par oxydation directe ;

b) par réaction de Cannizzaro.

a) **Par oxydation directe.** – N'ayant pas trouvé dans la littérature chimique de méthode d'oxydation particulière de cette aldéhyde en acide, nous nous sommes conformés à quelques règles générales, relatives à l'oxydation d'une aldéhyde en acide correspondant.

L'oxydation par le permanganate et le bichromate en milieu faiblement sulfurique (environ normal) ne nous a pas fourni l'acide cherché. Nous n'avons obtenu que des résines à forte odeur d'amines.

L'oxydation par le permanganate et le bichromate en milieu fortement sulfurique (environ 10 fois normal) a permis de préparer quelques grammes d'acide, d'ailleurs assez difficile à isoler et à purifier des résines formées accessoirement.

Ainsi 15 gr. d'aldéhyde oxydé par le permanganate ont fourni 0,9 gr. d'acide fondant à 130°-132°, et 15 gr. d'aldéhyde oxydé par le bichromate ont fourni 0,8 gr. d'acide fondant à 135°-136°, soit un rendement d'environ 5 % dans les deux cas.

Par contre, l'oxydation avec le nitrate d'argent ammoniacal nous a fourni un rendement acceptable en acide (48 %). Nous avons néanmoins abandonné cette méthode à cause de son prix de revient élevé.

b) **Par réaction de Cannizzaro.** — L. Rousset ([107]) chauffe pendant une demi-heure, à l'ébullition, l'aldéhyde diméthylamino-4 benzoïque avec son poids de potasse dissout dans la moitié de son poids d'eau. Après refroidissement, le mélange se prend en masse, et sous l'action de l'eau, il y a séparation en deux couches : une couche huileuse que l'on dissout dans l'éther et qui contient surtout l'alcool diméthylamino-4 benzoïque et une couche aqueuse qui est une dissolution du sel de potassium de l'acide diméthylamino-4 benzoïque et de laquelle, par neutralisation, on extrait l'acide. Celui-ci fond à 235°.

En nous conformant à ce mode opératoire, nous avons eu encore un échec complet. Dans la couche aqueuse, après neutralisation, nous n'avons pas réussi à mettre la moindre trace d'acide en évidence et dans la couche surnageante, extraite au benzène, l'éther ordinaire étant trop mauvais solvant, nous avons récupéré, en partant de 60 gr. d'aldéhyde, 55 gr. d'aldéhyde diméthylamino-4 benzoïque n'ayant pas réagi, fondant à 72°.

Après quelques tâtonnements, nous avons alors adopté la technique suivante.

Mode opératoire utilisé. — Dans un ballon de un litre, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on introduit 60 gr. d'aldéhyde, 60 gr. de potasse en pastilles, 20 cm³ d'eau et 30 cm³ d'alcool. On chauffe pendant une heure et demie à reflux, tout en agitant mécaniquement. La solution devient peu à peu brunâtre, presque noire, elle s'épaissit et prend un aspect résineux. Après refroidissement, on ajoute 200 cm³ d'eau et on continue encore l'agitation pendant dix minutes. Le mélange est ensuite versé dans un décanteur. La phase aqueuse

limpide et brunâtre est lavée deux fois avec 100 cm³ d'éther et la phase huileuse deux fois avec 100 cm³ d'eau.

Les phases aqueuses sont neutralisées par de l'acide nitrique dilué jusqu'à un p_H de 6. L'acide diméthylamino-4 benzoïque précipite immédiatement en gros flocons jaunes foncés.

L'acide brut est redissout dans une solution ammoniacale. On filtre pour éliminer les goudrons, s'il y a lieu, et l'acide est reprécipité par de l'acide chlorhydrique. On le filtre et on le sèche. Son point de fusion est de 240°. On le recristallise deux fois dans l'acide acétique cristallisable pour l'obtenir à un degré de pureté suffisant.

Par distillation sous vide de la phase huileuse, on récupère l'alcool diméthylamino-4 benzoïque formé dans la réaction.

En partant de 60 gr. d'aldéhyde, nous avons obtenu 21 gr. d'acide brut fondant à 240°, et récupéré 5 gr. d'aldéhyde lors de la distillation de l'alcool. Le rendement est donc de 69 % par rapport à la quantité théorique. Après deux recristallisations dans l'acide acétique, nous avons obtenu 16 gr. d'acide pur, fondant à 245°, soit un rendement de 52 %.

Le rendement en alcool diméthylamino-4 benzoïque (16 gr.) s'élevait à 58 %.

Propriétés. — L'acide diméthylamino-4 benzoïque cristallise dans l'alcool en larges aiguilles blanches ([101], [114], [115]) et dans l'acétone en aiguilles incolores, plates et brillantes ([116]). Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et la potasse ([115]), peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau ([101]) et dans l'acide acétique dilué ([115]).

Le point de fusion varie, suivant les auteurs, de 234° à 243°5 ([100], [101], [103], [105], [106], [107], [114], [115], [116], [117], [118]).

Constante de dissociation à 25° acide : $9{,}4 \cdot 10^{-6}$ ([101]),
basique : $3{,}25 \cdot 10^{-12}$ ([101]).

L'acide diméthylamino-4 benzoïque, que nous avons préparé, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme d'aiguilles incolores. Il est soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther.

F. : 245°

Analyse pour $C_9H_{11}O_2N$,

Poids moléculaire : Calc. : 165,195
Tr. : 163,9

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES SELS D'ARGENT

MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION

Les sels d'argent des acides :

— dinitro-3.5 benzoïque,
— dinitro-2.4 benzoïque,
— nitro-4 benzoïque,
— benzoïque,
— bromo-4 benzoïque,
— méthyl-4 benzoïque,
— méthoxy-4 benzoïque,
— diméthylamino-4 benzoïque,

sont tous préparés par double décomposition, en milieu aqueux, de leurs sels d'ammonium par une solution de nitrate d'argent. Les réactions peuvent s'écrire :

$$Ar—COO—H + NH_4OH \longrightarrow Ar—COO—NH_4 + H_2O$$

$$Ar—COO—NH_4 + AgNO_3 \longrightarrow Ar—COO—Ag + NH_4NO_3$$

Mode opératoire utilisé. — On prépare, d'une part, une solution du sel d'ammonium de l'acide : 17 cm³ d'une solution d'ammoniaque, *d.* : 0,9 sont ajoutés à une suspension de 0,25 mol. d'acide dans 500 cm³ d'eau distillée. On agite vigoureusement. Si l'acide tarde à se dissoudre, le mélange est chauffé légèrement. L'excès d'ammoniaque est neutralisé par de l'acide nitrique dilué jusqu'au p_H limite de précipitation de l'acide organique.

On prépare, d'autre part, une solution aqueuse de nitrate d'argent, en dissolvant 0,25 mol. de nitrate d'argent dans 50 cm³ d'eau distillée.

Ces deux solutions sont mélangées, il se forme immédiatement le sel d'argent de l'acide correspondant. On l'essore à la trompe et on le lave avec de l'eau distillée. Pour éliminer complètement le nitrate d'ammonium, le sel d'argent est remis trois fois en suspension dans de l'eau distillée. On l'essore et on le lave sur le filtre. Pratiquement, deux empâtages sont suffisants pour obtenir une réaction de Nessler négative.

Le sel d'argent est ensuite séché plusieurs heures à l'étuve à 110°. Si l'on dépasse cette température, le sel d'argent brunit rapidement. Les rendements obtenus ainsi sont quantitatifs, 99 à 99,9 % dans la plupart des cas.

Les sels d'argent des acides benzoïque et méthyl-1 benzoïque sont directement utilisables sous cette forme brute.

Les sels d'argent des autres acides étudiés doivent, par contre, subir une préparation spéciale.

A. Moskovits ([119]) indique, en effet, que le nitro-4 benzoate d'argent doit être dans un état très divisé pour que le complexe nitrobenzoïque correspondant se forme bien. Il recommande de le recristalliser dans de l'eau distillée à raison de 2 gr. par litre d'eau.

Nous avons fait nous-mêmes des constatations analogues, surtout en ce qui concerne les complexes dinitro-3.5 et nitro-4 benzoïques. Mais, étant donné les quantités importantes de sels d'argent manipulées, nous avons tourné la difficulté de la manière suivante :

Les sels d'argent séchés à l'étuve sont broyés dans un mortier aussi finement que possible. Ils conservent cependant la propriété de s'agglomérer. Pour cette raison, ils sont passés au tamis très fin. Ils gardent ainsi leur état finement divisé, et se présentent sous forme de poudre impalpable.

Cette manière d'opérer nous a donné entière satisfaction.

Remarques. — 1. Les sels d'argent des acides benzoïque et dinitro-2.4 benzoïque étant solubles dans l'eau, la quantité d'eau à utiliser dans le cas de l'acide benzoïque a été réduite à 200 cm^3 et dans le cas de l'acide dinitro-2.4 benzoïque à 125 cm^3.

2. Le bromo-4 benzoate d'ammonium étant peu soluble dans l'eau froide ([120]), l'addition du nitrate d'argent s'est faite à chaud.

3. La préparation du diméthylamino-4 benzoate d'argent doit se faire en absence totale de lumière. Après une heure d'exposition à la lumière diffuse, le sel d'argent blanc prend une teinte gris-noirâtre.

PROPRIÉTÉS DES DIFFÉRENTS SELS D'ARGENT

1. Dinitro-3.5 benzoate d'argent.

Le dinitro-3.5 benzoate d'argent cristallise en aiguilles soyeuses jaunâtres ([3], [4]), difficilement solubles dans l'eau ([5]) chaude ([3]).

Le dinitro-3.5 benzoate d'argent, que nous avons préparé, se présente après recristallisation dans l'eau, sous forme de fines aiguilles de couleur jaune d'or ; après recristallisation dans le benzène, il se présente sous forme de fines aiguilles prismatiques blanches rassemblées en touffes.

Il est légèrement soluble dans l'eau. Dans le benzène bouillant, sa solubilité est de 0,19 gr. par litre.

Analyse pour $C_7H_3O_6N_2Ag$,

Calc. % : Ag 33,82
Tr. : 33,70

2. Dinitro-2.4 benzoate d'argent.

Le dinitro-2.4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, se présente après recristallisation dans l'eau, sous forme d'une poudre microcristalline blanche si la cristallisation est rapide, ou sous forme de prismes de couleur jaune légèrement ocre si la cristallisation est lente.

Il est soluble dans l'eau froide ; un litre de benzène bouillant, en dissout 0,22 gr.

Analyse pour $C_7H_3O_6N_2Ag$,

Calc. % : Ag 33,82
Tr. : 33,88

3. Nitro-4 benzoate d'argent.

Le nitro-4 benzoate d'argent cristallise en fines aiguilles brillantes ([45], [47]), assez facilement solubles dans l'eau ([121]). Un litre d'eau en dissout 1,70 gr. ([122]).

Le nitro-4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, se présente, après recristallisation dans l'eau ou le benzène, sous forme d'aiguilles nacrées brillantes.

Il est légèrement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Dans le benzène bouillant, cette solubilité est de 0,03 gr. par litre.

Analyse pour $C_7H_4O_4NAg$,

Calc. % : Ag 39,37
Tr. : 39,37

4. Benzoate d'argent.

Le benzoate d'argent cristallise en longues paillettes brillantes ([123]). Un litre d'eau à 25° dissout 0,01144 mol. gr. de sel d'argent ([124]) soit 2,62 gr. Un litre d'eau à 20° en dissout 2,17 gr. ([122]).

Le benzoate d'argent, que nous avons préparé, se présente sous forme de paillettes blanches brillantes, lorsqu'il est recristallisé soit dans l'eau, soit dans le benzène.

Il est légèrement soluble dans l'eau, et dans le benzène bouillant il est soluble à raison de 0,20 gr. par litre.

Analyse pour $C_7H_5O_2Ag$,

Calc. % : Ag 47,12
Tr. : 46,86

5. Bromo-4 benzoate d'argent.

Le bromo-4 benzoate d'argent cristallise en aiguilles. Il est peu soluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'eau chaude ([60]).

Le bromo-4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, recristallisé dans l'eau ou dans le benzène, se présente sous forme d'aiguilles blanches microcristallines. Il est très peu soluble dans l'eau ; un litre de benzène bouillant en dissout 0,075 gr.

Analyse pour $C_7H_4O_2BrAg$,

Calc. % : Ag 35,04
Tr. : 34,95

6. Méthyl-4 benzoate d'argent.

Le méthyl-4 benzoate d'argent cristallise dans l'eau en petites aiguilles ([74]).

Le méthyl-4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, cristallise dans l'eau sous forme d'une poudre microcristalline blanche et dans le benzène, sous forme de petites aiguilles blanches.

Il est peu soluble dans l'eau froide et soluble dans le benzène bouillant dans la proportion de 0,025 gr. par litre.

Analyse pour $C_8H_7O_2Ag$,

Calc. % : Ag 44,39
Tr. : 44,52

7. Méthoxy-4 benzoate d'argent.

Le méthoxy-4 benzoate d'argent cristallise dans l'eau en aiguilles ([90]). Un litre d'eau à 20° dissout 0,52 gr. de sel d'argent ([122]).

Le méthoxy-4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, se présente sous forme d'une poudre microcristalline blanche.

Il est peu soluble dans l'eau froide et sa solubilité dans le benzène bouillant est de 0,03 gr. par litre.

Analyse pour $C_8H_7O_3Ag$,

Calc. % : Ag 41,65
Tr. : 41,55

8. Diméthylamino-4 benzoate d'argent.

Le diméthylamino-4 benzoate d'argent, que nous avons préparé, cristallise dans l'eau en petites aiguilles noircissant très rapidement à la lumière.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, et dans le benzène bouillant, sa solubilité est de 0,085 gr. par litre.

Analyse pour $C_9H_{10}O_2NAg$,

Calc. % : Ag 39,65
Tr. : 39,51

Le dosage de l'argent de ces différents sels a été effectué de la manière suivante :

Le sel d'argent, environ 0,1 gramme, est pesé exactement et dissout à chaud dans 150 cm^3 d'eau distillée. On ajoute 3 cm^3 d'acide nitrique concentré de façon à être en milieu 0,25 N environ. La solution étant refroidie, on effectue le dosage par le sulfocyanure de potassium, en présence d'alun de fer et d'ammonium, à une température aussi proche que possible de la température ambiante, mais suffisante pour maintenir en solution l'acide organique formé. Cette température est d'environ 40° à 60°.

Cette méthode de dosage nous a donné entière satisfaction, comme on peut le constater d'après les résultats obtenus.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

ÉTHYLÈNE

L'éthylène est préparé par déshydratation de l'alcool éthylique selon les indications de E. Erlenmeyer et H. Bunte ([125]) et de J. B. Senderens ([126]).

Mode opératoire utilisé. — Dans un ballon de un litre muni d'une ampoule à brome, d'un tube à dégagement et d'un thermomètre, on met 30 gr. de sulfate d'aluminium anhydre et un mélange fraîchement préparé, aussi chaud que possible de 15 cm³ d'alcool à 95° et 45 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On chauffe le tout à 160°. Pendant ce temps, on remplit l'ampoule à brome avec un mélange constitué par 95 cm³ d'alcool et 85 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On chauffe le ballon au bain d'huile, de préférence au bain d'air ou de sable. Le dégagement d'éthylène est ainsi beaucoup plus régulier et il se forme moins de mousse.

La vitesse de production de l'éthylène est réglée par le débit de l'ampoule à brome.

La purification et le séchage de l'éthylène se font selon la technique utilisée par A. Moskovits ([119]) à laquelle nous avons apporté quelques améliorations.

Le gaz brut est lavé par de l'acide sulfurique à 50 % qui retient l'éther et l'alcool. Puis il barbote à travers une solution de soude à 25 % qui retient le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux formés. Il est lavé enfin à l'acide sulfurique concentré.

Ces flacons laveurs sont tous munis d'un tube de sûreté permettant de connaître à chaque instant la pression dans chaque barboteur et de localiser rapidement les obstructions.

L'éthylène traverse ensuite un tube en U rempli de potasse solide qui retient les traces de dérivés acides ayant pu échapper à la solution de soude ; il est séché enfin dans deux tours remplies respectivement

de chlorure de calcium concassé et d'anhydride phosphorique supporté par de la laine de verre.

Remarques. — 1. A la solution de soude, on peut ajouter quelques gouttes de phtaléine du phénol ; étant incolore en milieu fortement alcalin, une coloration rose indique que la lessive de soude commence à s'épuiser.

2. Entre le laveur à soude et le laveur à acide sulfurique, nous avons intercalé une soupape à mercure et un robinet. Si pour une raison quelconque l'appareil se bouche ou si la production d'éthylène augmente, l'excès de gaz s'évacue par cette soupape. Celle-ci est constituée par un tube en U, dont une extrémité est branchée en dérivation sur le circuit et l'autre ouverte à l'air.

3. Pour avoir un débit en éthylène aussi constant que possible, on maintient une légère surpression (environ 200 mm. d'eau) dans l'appareil jusqu'au laveur à soude. Le robinet a pour but de pouvoir détendre l'éthylène à travers le laveur à acide sulfurique concentré. Cette manière d'opérer nous a donné un débit de gaz très constant et très régulier.

PROPYLÈNE

Le propylène est préparé par déshydratation des alcools propyliques. N'ayant à notre disposition que peu d'alcool propylique normal, mais de grandes quantités d'alcool isopropylique, nous avons préparé le propylène essentiellement à partir d'alcool isopropylique.

1. Préparation à partir de propanol-1.

La technique est celle indiquée par J. B. Senderens ([126]).

Mode opératoire utilisé. — L'appareil pour préparer et purifier le propylène est identique à celui qui a servi à préparer l'éthylène. Toutefois, l'ampoule à brome, servant à l'introduction du mélange acide sulfurique-alcool, est ici inutile, le dégagement de propylène pouvant facilement se régler par la température de la réaction.

Dans un ballon d'un litre, on met 10 gr. de sulfate d'aluminium anhydre, 100 cm^3 de propanol-1 et 75 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On chauffe doucement au bain d'air jusqu'à 100° environ, le propylène se dégage. Vers la fin de la réaction, il faut augmenter légèrement la température vers 110°-115°.

2. Préparation à partir du propanol-2.

Après quelques tâtonnements tenant compte des travaux de J. B. Senderens ([127]) sur la déshydratation catalytique des alcools au moyen d'acide sulfurique, nous avons adopté la technique suivante, qui nous a donné entière satisfaction.

Mode opératoire utilisé. — L'appareil utilisé est encore identique à celui qui a servi à préparer l'éthylène.

Dans un ballon d'un litre muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement, on met 25 gr. de sulfate d'aluminium anhydre, 15 cm³ de propanol-2 et 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe doucement au bain d'air vers 90°, le propylène se dégage. On laisse couler goutte à goutte, par l'ampoule à brome, un mélange constitué de 100 cm³ de propanol-2 et 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après une demi-heure à une heure, la température monte pour se stabiliser vers 140° à 150° et la quantité de propylène produite ne dépend alors que de la quantité du mélange alcool-acide sulfurique ajouté par l'ampoule à brome.

La purification du propylène s'effectue comme la purification de l'éthylène. Nous avons cependant ajouté quelques modifications de détail facilitant notre travail.

Entre le ballon produisant le propylène et le premier barboteur à acide sulfurique, nous avons intercalé un flacon laveur ordinaire, vide. Ce flacon sert à condenser des vapeurs lourdes distillant au cours de la préparation du propylène. Ce distillat qui se forme en quantité faible, mais non négligeable, est décanté, puis remis en circuit.

Au cours de cette déshydratation propylique, il se forme bien plus de dérivés acides en particulier de l'anhydride sulfureux et des mercaptans, qu'il ne s'en formait au cours de la déshydratation éthylique. Pour cette raison, nous avons adjoint au circuit un deuxième laveur à soude.

STYROLÈNE

Nous ne traiterons pas de la préparation du styrolène qui se trouve dans le commerce ; celui que nous avons utilisé a été simplement purifié avant son emploi.

BENZOATE D'ALLYLE

Le benzoate d'allyle est préparé par benzoylation de l'alcool allylique par le chlorure de benzoyle, suivant la technique de C. Schotten et E. Baumann, modifié par A. Einhorn et F. Hollandt ([128]).

La réaction peut s'écrire :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH + C_6H_5{-}CO{-}Cl + C_5H_5N \longrightarrow C_6H_5{-}COO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + C_5H_5N\ ;\ HCl$$

La pyridine qui joue le rôle de fixateur de l'acide chlorhydrique peut être remplacée sans inconvénient par la quinoléine.

Mode opératoire utilisé. — On met dans un ballon d'un litre 29 gr. d'alcool allylique (0,5 mol.) et 39,5 gr. de pyridine (0,5 mol.). Puis à l'aide d'une ampoule à brome, on introduit en une heure environ et en agitant, 70,3 gr. de chlorure de benzoyle (0,5 mol.).

Les réactifs utilisés doivent être anhydres, sinon le chlorhydrate de pyridine cristallise mal ou pas du tout.

La réaction est fortement exothermique. Dans le mélange clair et limpide apparaissent des cristaux blancs de chlorhydrate de pyridine. Le lendemain, on ajoute environ un demi-litre d'eau et l'on porte à l'ébullition à reflux pendant une demi-heure. La solution refroidie est extraite à l'éther. Le chlorhydrate de pyridine reste dans la phase aqueuse, tandis que le benzoate d'allyle et les traces d'acide benzoïque formés sont extraits à l'éther.

La solution éthérée est lavée par une solution à 10 % de bicarbonate de sodium. Elle est ensuite séchée sur chlorure de calcium et distillée.

Nous avons recueilli 70,6 gr. de benzoate d'allyle distillant à 228°-228°5, soit un rendement de 87 % par rapport à la quantité théorique.

Propriétés. — Le benzoate d'allyle est un liquide de couleur ambrée ([129]). Il est soluble dans l'éther ordinaire, les alcools méthylique et éthylique et insoluble dans l'eau ([129], [130], [131]).

Densité : elle varie de d_4 : 1,0671 à d_{25} : 1,0511, voir W. H. Perkin ([36]).

Eb : 228° ([129]) ; 230° ([36], [131], [132]) ; 242° ([130])

Le benzoate d'allyle, que nous avons préparé, est un liquide incolore à la distillation. Il est devenu ambré au bout de plusieurs mois.

Eb : 228°-228°5 (non corr.)

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE

Si l'on consulte la littérature chimique, on constate que de nombreux travaux relatifs à l'action des halogènes sur les sels d'argent ont été publiés ; aussi avons-nous jugé utile de les résumer et de les grouper dans cette partie.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ACTION DES HALOGÈNES SUR LES SELS D'ARGENT

L'action d'un halogène sur un sel d'argent sec a été étudiée pour la première fois en 1836, par E. Péligot [133]. Il obtient par action du brome sur du benzoate d'argent, de l'acide bromo-3 benzoïque.

A. Kekulé [134] et A. Borodine [135], se basant sur les résultats obtenus par E. Péligot, appliquent en 1861 sa méthode à des acides gras. Mais alors que Kekulé ne régénère que l'acide succinique, après extraction à l'eau du mélange réactionnel et non pas l'acide bromo-succinique qu'il désirait obtenir, Borodine obtient les acides monobromovalérianique et monobromobutyrique, à partir de valérianate et de butyrate d'argent. En essayant de préparer l'acide bromacétique, il n'obtient, à côté de bromure d'argent et de gaz carbonique, qu'un gaz semblant être du bromure de méthyle.

En traitant du nitrate d'argent sec par de l'iode [Preuss [136] et Weltzien [137]] ou par du chlore [H. Sainte-Claire Deville [138]], ces auteurs préparent de « l'acide nitrique anhydre » et obtiennent comme sous-produit, à côté d'iodure d'argent, soit de l'acide iodique, soit de l'iodate d'argent, soit de l'oxygène gazeux.

Mais en 1860, C. Weltzien [139] précise qu'il ne se forme pas d'oxygène gazeux, par action de l'iode sur du nitrate d'argent sec, comme Sainte-Claire Deville l'a observé avec le chlore, mais que l'on obtient du bioxyde d'azote, à côté d'iodure et d'iodate d'argent, ce dernier sel dégageant de l'oxygène par chauffage. Il [140] essaie d'étendre cette réaction aux sels d'argent d'acides organiques dans l'espoir d'obtenir leurs anhydrides. La réaction régénérant les acides acétique et benzoïque,

il émet l'hypothèse que l'action de l'iode sur les sels d'argent des acides organiques serait comparable à l'électrolyse des acides correspondants, et charge son élève Birnbaum de continuer les recherches dans ce sens.

K. Birnbaum [141] à partir d'acétate d'argent et d'iode, obtient par décomposition thermique, beaucoup d'acétate de méthyle, un peu d'acide acétique, du gaz carbonique, de l'acétylène et de l'hydrogène, ce qui n'est pas conforme à la théorie de Weltzien puisque Bourgoin [142], par électrolyse de l'acide acétique n'obtient que de l'hydrogène, du gaz carbonique et de l'éthane.

Avec son élève J. Gaier, Birnbaum [143] entreprend alors une étude plus approfondie des produits obtenus par l'action de l'iode sur les sels d'argent des diacides aliphatiques. Ils observent ainsi, à une température inférieure à 200°, une réaction générale d'anhydrisation ; ils en concluent, que l'iode et l'argent s'unissent en iodure d'argent et que le reste acide se décompose en anhydride et oxygène ; l'oxygène libéré agit au stade naissant sur l'anhydride, en brûlant totalement la molécule en gaz carbonique, dans le cas de l'acide oxalique, et partiellement en gaz carbonique, oxyde de carbone et eau, dans le cas des autres acides ; cette eau formée pouvant se combiner avec l'anhydride et régénérer l'acide.

Puis avec son élève H. Reinherz, Birnbaum [144] étudie les benzoate, salicylate et phtalate d'argent. Dans les deux premiers cas, ils obtiennent la substitution de l'iode sur le noyau aromatique, comme l'avaient déjà constaté E. Péligot *(loc. cit.)* et N. Bunge [145], dans une réaction analogue (action du brome sur le benzoate d'argent). Par contre, dans le cas du phtalate d'argent, ils n'obtiennent que de l'anhydride phtalique à côté d'iodure et d'iodate d'argent.

Ils concluent que l'action de l'iode sur les sels d'argent fournit, en série aromatique, des produits de substitution, sauf pour l'acide phtalique et en série aliphatique, des anhydrides à partir des diacides.

La réaction d'estérification observée par K. Birnbaum (formation d'acétate de méthyle par action de l'iode sur l'acétate d'argent) est généralisée en 1892 par A. Simonini [146] :

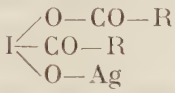
$$2\,R{-}CH_2{-}COO{-}Ag + I_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}COO{-}CH_2{-}R + 2\,AgI + CO_2$$

Cette réaction permet ainsi le passage d'un acide en C_n à l'alcool en C_{n-1} avec de bons rendements et elle a été utilisée fréquemment par de nombreux auteurs (*).

(*) L. Panics [147] prépare ainsi l'alcool pentadécylique à partir d'acide palmitique. A. Gascard [148] transforme les acides stéarique et palmitique en alcools correspondant en C_{17} et C_{15}, puis en iodures dérivés qui sous l'influence du sodium donnent les carbures en C_{34} et C_{30}. Ce même auteur [149] prépare aussi l'alcool myricique à partir de l'acide laccéroïque naturel. A. Heiduschka et J. Ripper [150] passent de l'acide stéarique à l'alcool heptadécylique avec un rendement de 55 %. S. Goldschmidt et G. Gräfinger [151] utilisent cette méthode pour déterminer la structure de l'acide méthyl-4 cyclohexanoïque-1 acétique-1 en partant de l'acide méthyl-4 cyclohexanediacétique-1.1.

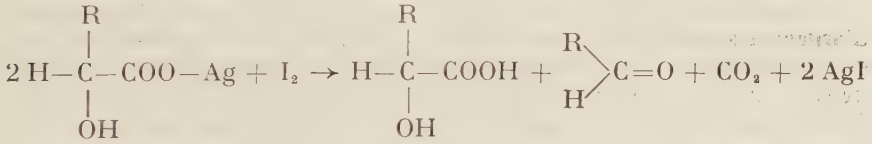
Le grand mérite de A. Simonini ([152]) est la découverte en 1893 d'un « produit intermédiaire » se formant en faisant réagir les réactifs, soit à l'état solide, soit dans un milieu liquide anhydre et inerte. Ce « produit intermédiaire » se décompose sous l'influence de l'eau en acide de départ, iodure et iodate d'argent, donc en donnant les mêmes produits de décomposition iodés, qu'ont observé Preuss et Weltzien avec le nitrate d'argent, et Birnbaum et Reinherz avec le phtalate d'argent. Sous l'influence de la chaleur, ce produit intermédiaire forme les esters obtenus précédemment.

Simonini admet que dans ce « produit intermédiaire » l'iode est tricoordonné, c'est-à-dire lié aux trois groupements —O—CO—R, —CO—R et —O—Ag, soit :



Il fonde cette structure sur la décomposition aqueuse fournissant de l'hypoiodite d'argent peu stable, se décomposant en iodure et iodate d'argent et sur l'action d'un réducteur, enlevant de l'oxygène sans formation d'eau (phosphore blanc) donnant l'anhydride de l'acide de départ.

En 1901, R. O. Herzog et R. Leiser ([153]) étudient le comportement des sels d'argent d'acides α-alcools aliphatiques. Mais au lieu d'obtenir l'ester d'un acide α-alcool et d'un diol-1.1 comme ils le supposaient (d'après le mécanisme suggéré par Simonini), ils obtiennent l'acide de départ et, soit l'aldéhyde, soit la cétone en C_{n-1}, suivant que la fonction alcool est primitivement secondaire ou tertiaire :



Ainsi, les acides lactique, glycolique, amygdalique, glycérique et oxyisobutyrique forment à côté d'iodure d'argent, de gaz carbonique et d'acide de départ, respectivement de l'aldéhyde acétique, du formol, de l'aldéhyde benzoïque, du formol et de l'acétone.

Cette réaction avec les acides α-alcools suggère un mécanisme de déshydrogénation à l'intérieur de la molécule de complexe, expliquant ainsi la formation d'acide de départ que tous les auteurs ont observé.

En 1921, A. Windaus et F. Klänhardt ([154]) étudient la dégradation des sels d'argent de diacides aliphatiques, en particulier de la série glutarique, sous l'influence de l'iode. Deux réactions sont possibles : soit formation d'anhydrides comme l'a observé Birnbaum et ses élèves *(loc. cit.)*, soit formation d'esters. En fait, les deux réactions se font simultanément, le rendement en lactone étant au maximum de 40 % ; malheureusement, les auteurs n'indiquent pas les rendements en anhydride.

A. Windaus, F. Klänhardt et G. Reverey ([155]) observent la même réaction de lactonisation en série cyclique avec les acides cyclohexane-diacétique-1.1, hexahydrophtalique et hexahydroisophtalique, mais les rendements en lactone ne dépassent guère 25 %. Par contre, l'acide camphorique ne forme que l'anhydride camphorique, la formation de lactone étant dans ce cas défavorisée par la tension des cycles.

En 1926, H. Wieland et F. G. Fischer ([156]) essaient de préparer des radicaux libres acidyle-oxy en faisant réagir de l'iode sur les sels d'argent d'acides organiques. Dans un beau travail qui semble mettre un terme à l'étude de la décomposition des sels d'argent sous l'influence de l'iode et de la chaleur, ces auteurs confirment en grande partie les travaux déjà publiés à ce sujet. Ils constatent que la réaction de formation des complexes est assez générale (*), en opérant soit à l'état solide, soit en présence d'un solvant indifférent. La décomposition de ces complexes se fait à température élevée, souvent au-dessus de 100°, mais dans certains cas, la différence entre la température de formation et celle de décomposition est faible, de sorte que les auteurs n'arrivent pas à démontrer la présence du complexe. Il est à remarquer que cette décomposition ne se fait pas toujours de la même manière ; déjà en série aliphatique on n'obtient pas toujours l'ester, le gaz carbonique et l'iodure d'argent et en série aromatique, les sels d'argent ne donnent que très peu cette réaction d'estérification. Quant aux diacides, à l'exception des acides glutarique et adipique, ils ne la donnent pas du tout ; par contre, les complexes phényle et triphénylacétique donnent des rendements quantitatifs en esters.

Dans cette réaction, on n'obtient donc pas de carbure, pas de biphényle à partir du complexe benzoïque, pas d'éthylène à partir de succinate d'argent. La scission doit donc toujours se faire à l'intérieur de la molécule de complexe, car s'il se formait des radicaux acidyle-oxy libres, par perte de gaz carbonique, on devrait obtenir des radicaux alcoyles, qui devraient former, au moins partiellement, par duplication, des hydrocarbures. Les auteurs en concluent que le mécanisme de cette réaction ne se rapproche en rien, ni de la réaction d'électrolyse de Kolbe, ni de la décomposition des peroxydes d'acide : on n'a pas formation de radicaux libres.

Plus récemment, en 1950, M. Heintzeler ([157]) ne semble pas partager cette opinion, du moins en ce qui concerne l'action du chlore et du brome

---

(*) Ils préparent ainsi les complexes suivants : acétique, caproïque, trichloracétique, monosuccinique d'éthyle, phénylacétique, cholique, cholanique, crotonique, cinnamique, phénylpropiolique (ici le complexe se décompose au moment de sa formation en donnant du triiodostyrolène et du phényliodacétylène), benzoïque (sa décomposition thermique fournit du gaz carbonique, de l'acide de départ, de l'iodobenzène, du benzoate d'argent, du benzoate de phényle, très peu de phénol et d'iodophénol, beaucoup de goudrons et pas d'iodate d'argent), benzylique, succinique, glutarique, adipique et phtalique (le complexe phtalique se décompose totalement en anhydride phtalique). Malheureusement les auteurs n'indiquent pas, s'ils ont obtenu les complexes à partir des acides lactique, amygdalique, oxalique, malonique, tartrique, téréphtalique, hexahydrophtalique cis et trans, maléique et fumarique.

sur les sels d'argent des acides aliphatiques et aromatiques en milieu tétrachlorure de carbone ou sulfure de carbone.

Cet auteur, en effet, constate un parallélisme indiscutable entre la réaction d'électrolyse de Kolbe (formation de carbures par duplication) dans laquelle on a formation certaine de radicaux libres et la réaction de dégradation des sels d'argent par les halogènes (formation d'halogénures). Dans les deux cas, en effet :

1. les acides gras normaux et de préférence à longue chaîne donnent un rendement maximum en produits de duplication Kolbe, et en halogénures dans la réaction de dégradation ;

2. les rendements en ces produits diminuent nettement si, dans la chaîne carbonée, on a des ramifications en position α ou β, la réaction se trouvant alors fortement inhibée ;

3. si le carboxyle est fixé sur un atome de carbone tertiaire, les deux réactions ne se font plus du tout dans le sens indiqué ;

4. les ramifications à partir de la position γ ne gênent plus ;

5. les acides aromatiques sont moins aptes à donner ces deux réactions. On peut expliquer ce fait dans le cas de l'action des halogènes sur les sels d'argent, parce qu'il se forme des radicaux relativement stables. Or, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone tertiaires sont facilement attaqués par des radicaux ;

6. les acides optiquement actifs, soumis aux deux réactions, donnent naissance à des produits inactifs. Ainsi, l'acide α-méthylbutyrique actif donne par électrolyse du diméthyl-3.4 hexane inactif et par dégradation halogénée, du chlorure de butyle secondaire inactif.

Quelques années plus tard, la réaction des halogènes sur les sels d'argent se précise, avec les travaux d'une part de C. Prévost et de ses élèves et, d'autre part, de L. Birkenbach et J. Goubeau et collaborateurs.

C. Prévost, en effet, fait réagir deux atomes d'iode sur deux molécules de sel d'argent :

$$2\ R{-}COO{-}Ag + I_2 \longrightarrow IAg(R{-}COO)_2 + AgI$$

obtenant donc le complexe de Simonini.

L. Birkenbach, par contre, fait réagir deux atomes d'iode sur une seule molécule de sel d'argent :

$$R{-}COO{-}Ag + I_2 \longrightarrow R{-}COO{-}I + AgI$$

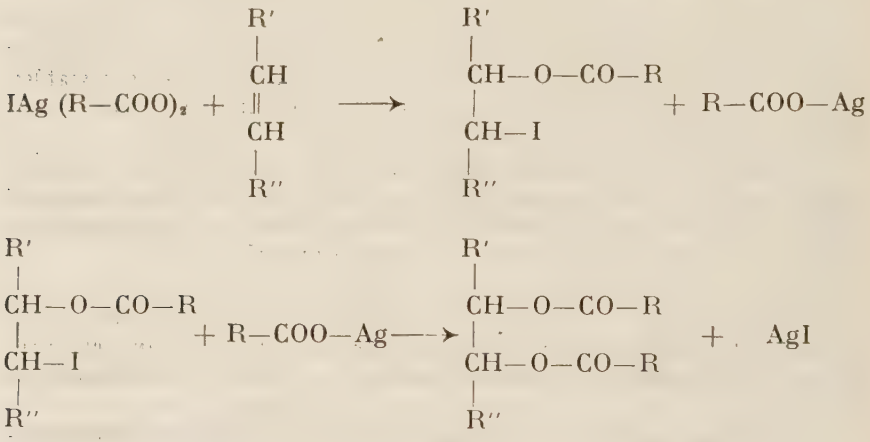
obtenant avec les sels d'acides organiques des hypohalogénites d'acyles et avec les sels d'argent minéraux des pseudohalogènes.

C. Prévost prépare ainsi un complexe iodoargentobenzoïque, relativement stable, ne donnant plus par décomposition thermique la réaction

de Simonini. Il (1) met à profit les propriétés oxydantes de ce complexe, afin de préparer à partir de composés éthyléniques, les α-diols correspondants, par l'intermédiaire des dibenzoates. A partir d'anthracène, il (158) réussit même à faire la synthèse d'un dibenzoate, puis du dihydroanthranol correspondant. Avec son élève R. Gimel, il (159) prépare le stycérol cristallisé et avec E. Balla, il (160) réalise la synthèse d'un grand nombre d'aryldibenzoate et d'arylglycols correspondants.

Poursuivant ses recherches, il (161) constate que la réaction n'est spécifique ni de l'ion benzoyle que l'on peut remplacer par l'ion acétyle, ni de l'iode que l'on peut remplacer par le brome. Si ces complexes agissent sur des liaisons éthyléniques susceptibles d'isomérie cis-trans, les résultats sont à peu près les mêmes que dans l'addition du brome : la trans-addition est prépondérante ou exclusive.

En collaboration avec J. Wiemann, il (162) prouve que la réaction s'effectue en deux temps :

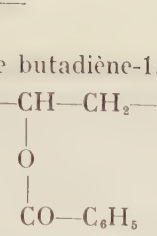


En effet, en utilisant des solvants tels que le tétrachlorure de carbone dans lequel le benzoate d'argent est totalement insoluble, l'ester α-iodé peut être isolé, le deuxième stade de la réaction se faisant très mal.

En remplaçant l'iode par le brome ou le chlore, les mêmes auteurs obtiennent des composés qui, bien que non isolés, possèdent à un très haut degré les mêmes propriétés que le complexe iodé ; la première phase de la réaction est aussi plus rapide que la deuxième, permettant ainsi l'isolement des esters α-halogénés. Accessoirement, ils constatent que ces complexes bromés et chlorés réagissent sur le benzène en formant du benzoate de phényle.

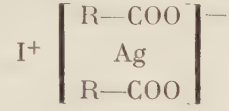
L'analogie avec la fixation du brome, indiqué ci-dessus, n'est pas aussi parfaite. En effet, avec son élève R. Lutz, il (163) constate que le

complexe se fixe en position 1.2 sur le butadiène-1.3 et non en 1.4, car ils isolent le dérivé :



formé primairement dans cette réaction.

Contrairement, aux vues de Simonini *(loc. cit.)*, C. Prévost ([164]) attribue à ce complexe la structure suivante (structure déjà suggérée, mais non vérifiée par H. Wieland et F. G. Fischer *(loc. cit.)* :



soit donc le dibenzoargentate d'iode, l'argent étant dicoordonné, et l'iode jouant le rôle de cation. Il fonde son hypothèse sur la formation d'iodoalcynes à partir d'acéthyléniques vrais.

Avec J. Wiemann, il ([165]) vérifie de façon absolue et indiscutable, que l'iode dans le complexe est de nature positive.

En 1934, E. B. Herschberg ([166]) utilise la méthode de Prévost pour préparer le dibenzoate du phényl-1 propanediol-2.3, le glycol correspondant lui servant d'intermédiaire pour d'autres synthèses.

En 1936, R. Jacquemain et A. Moskovits ([167]) recherchent si un complexe semblable au complexe de Prévost peut être obtenu avec les acides nitrobenzoïques et si son mode d'action sur les dérivés éthyléniques est comparable. Leur hypothèse s'est vérifiée, puisque par cette méthode, ils ([168]) réussissent à préparer un grand nombre d'esters nitrobenzoïques, confirmant ainsi les travaux de Prévost. Ils utilisent ces esters comme intermédiaires dans la synthèse d'anesthésiques locaux.

Mais l'emploi du complexe iodoargentobenzoïque, ou du moins du benzoate d'argent, comme intermédiaire dans la préparation des α-diesters par cette méthode ne semble pas indispensable, car A. Perret et R. Perrot ([169]) en 1945, montrent que le peroxyde de benzoyle, en présence d'iode comme catalyseur et en milieu tétrachlorure de carbone, oxyde aussi les composés éthyléniques en α-dibenzoates correspondant.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, alors que Prévost et son école ont étudié plus spécialement l'action de deux atomes d'iode sur deux molécules de sel d'argent, L. Birkenbach s'est consacré, au contraire, à l'étude de l'action de deux atomes d'iode sur une molécule de sel d'argent.

Cette deuxième réaction permet d'obtenir les hypohalogénites d'acidyle, ou les halogènes mixtes,

Il semble cependant que P. Schützenberger ([170]) en 1861, ait déjà préparé des hypohalogénites tels que le benzoate ([171]) et l'acétate d'iode, et le benzoate et l'acétate de cyanogène ([172]) suivant les réactions :

$$R{-}COO{-}Na + I{-}Cl \longrightarrow R{-}COO{-}I + NaCl$$

$$(CH_3{-}CO)_2O + Cl_2O \longrightarrow 2\ CH_3{-}COO{-}Cl$$

$$R{-}COO{-}Ag + I{-}CN \longrightarrow R{-}COO{-}CN + AgI$$

et : $$R{-}CO{-}Cl + Ag{-}OCN \longrightarrow R{-}COO{-}CN + AgCl$$

L'auteur indique qu'il a obtenu ces substances à l'état cristallisé et pur. Etudiant la décomposition thermique du benzoate d'iode, Schützenberger ([171]) obtient des composés qui sont en accord avec ceux obtenus par H. Wieland et F. G. Fischer *(loc. cit.)* par décomposition thermique du complexe iodoargentobenzoïque.

Dans un travail qui semble être consciencieux et sérieux, B. Aronheim ([173]) met fortement en doute les travaux de Schützenberger, car en les reprenant, il n'obtient que des substances qui se décomposent en dix à trente minutes et qu'il n'a jamais réussi à obtenir à l'état cristallisé. Il ne semble pas que Schützenberger ait répondu aux critiques de Aronheim.

E. Grandmougin ([174]), bien que moins catégorique que Aronheim, admet cependant que les composés préparés par Schützenberger sont sujets à caution, les méthodes de préparation étant un peu simplistes, il propose différentes substances que Schützenberger aurait pu obtenir au lieu de l'acétate de chlore et d'iode.

L. Birkenbach, J. Goubeau et E. Berninger ([175]), par contre, en faisant réagir de l'iode sur de l'acétate d'argent sec dans l'éther et à — 80°, démontrent formellement qu'il se forme de l'acétate d'iode au sens de Schützenberger.

Personnellement, nous n'avons pas fait d'expérience pour vérifier ces faits, mais en étudiant les travaux de H. J. Backer et J. Strating ([176]), il semble bien que Schützenberger ait obtenu ces sels, car ces deux auteurs dans une réaction d'halogénation de sulfones cycliques par le chlore et le brome en milieu acétique, obtiennent des hypohalogénites d'acétyle (quelques pour cent) en tant que réaction secondaire.

S'il ne semble pas certain que Schützenberger ait isolé les sels décrits, à l'état pur et cristallisés, il est vraisemblable qu'il les a obtenus en petites quantités et en solution.

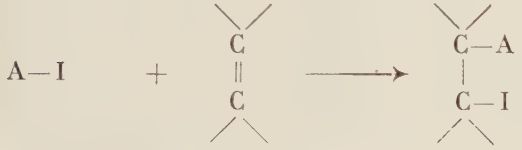
L. Birkenbach et son élève M. Linhard ([177]) en 1931, par action de l'isocyanate d'argent sur de l'iode à basse température, préparent l'halogène mixte I—NCO. Ce pseudohalogène se fixe comme les halogènes sur les doubles liaisons avec formation d'isocyanate α-iodés.

Avec son élève J. Goubeau, il ([178]) prépare de la même manière du perchlorate d'iode, ce composé ayant aussi des propriétés analogues

à celles des halogènes : réaction d'addition avec des composés non saturés, réaction de substitution avec des composés saturés. Encouragés par ces résultats, ils ([175]) essayent d'autres sels d'argent de monoacides minéraux avec le même succès ; les chlorure, nitrite, nitrate, cyanure et thiocyanate d'argent forment les pseudohalogènes cherchés ; par contre, dans le cas de l'iodate et du periodate, ils n'arrivent pas à montrer la présence de l'halogène mixte. Avec les sels d'argent d'acides organiques, ils arrivent aux mêmes résultats : l'acétate et le benzoate d'argent forment respectivement l'acétate et le benzoate d'iode ; ces pseudohalogènes s'additionnent au cyclohexène en formant les composés d'addition correspondants :

$$2\,A{-}Ag + I_2 \longrightarrow 2\,A{-}I$$

(A étant un anion organique ou minéral)



Avec ([179]) les sels d'argent de diacides minéraux (sulfure, sulfate et carbonate d'argent) et de diacides organiques (oxalate, succinate et phtalate d'argent), les produits de condensation obtenus avec la double liaison du cyclohexène ne sont plus aussi simples qu'avec les monoacides.

Avec son élève K. Meisenheimer, L. Birkenbach ([180]) étudie plus à fond la réaction des sels d'argent de monoacides organiques en milieu benzénique à l'ébullition. Ils constatent, que dans ces conditions, la réaction de formation de combinaisons complexes (au sens de Simonini) est plus ou moins générale ; ils proposent pour cette combinaison complexe, la formule suivante :

$$R{-}COO{-}I\ ;\ R{-}COO{-}Ag$$

soit donc un halogène mixte, stabilisé par son sels d'argent. Ce composé se détruit bien, comme l'avaient remarqué Birnbaum et Simonini, en monoester et gaz carbonique.

En série aliphatique, cette réaction de formation d'ester est prépondérante et rapide ; par contre, en série aromatique, la décomposition donne lieu à des réactions de substitution avec le solvant (benzène), soit avec formation d'iodobenzène [réaction (1)], soit avec formation d'ester phénylique [réaction (2)] :

$$R{-}COO{-}I + C_6H_6 \rightleftarrows \begin{cases} C_6H_5{-}I + R{-}COOH & (1) \\ C_6H_5{-}COO{-}R + HI & (2) \end{cases}$$

Dans le cas de l'acide benzoïque, les deux réactions se font en proportion à peu près égales. Pour les autres acides aromatiques, le rendement de la réaction (2) augmente à mesure que la constante de dissociation de l'acide diminue. Ils obtiennent, par exemple, avec les acides chloro-4 et

méthyl-4 benzoïques des rendements respectifs de 2,6 et 8,6 % en ester phénylique.

En remplaçant l'iode par le chlore et le brome, ils constatent qu'avec les sels d'argent aromatiques, la réaction de formation de l'ester [réaction (2)], ne se fait presque plus, tandis que la réaction de substitution de l'halogène sur le solvant (benzène) [réaction (1)] redevient prépondérante ; ils obtiennent, en effet, essentiellement du chloro et du bromobenzène.

En remplaçant le benzène par l'anisol, la réaction est déplacée dans le sens de la substitution [réaction (1)], c'est-à-dire de la formation du bromoanisol ; par contre, en milieu chlorobenzénique, la vitesse de la substitution est fortement diminuée, mais aucun accroissement dans le sens de la formation de l'ester [réaction (2)] n'est plus observé.

Avec son élève J. Goubeau, il ([181]) indique que les halogènes mixtes obtenus, ne doivent pas être considérés comme dérivant des iodures d'acide, mais qu'ils sont à considérer comme des sels, au sens le plus large du mot, du cation monovalent I^+. En remplaçant le cation argent par les cations mercure divalent, or monovalent et cuivre mono- et divalent, les résultats obtenus sont tout à fait analogues; par contre, avec les cations zinc, cadmium, thallium et plomb, la réaction ne se fait plus. Ils admettent que seuls les sels dont la liaison se rapproche de la covalence peuvent donner la réaction étudiée.

Il est à remarquer qu'en 1905, des essais couronnés de succès ont été faits avec les sels de mercure par L. Brunel ([182]). Cet auteur obtient ainsi l'acétate de l'α-iodocyclohexyle, en faisant réagir en milieu éthéré de l'anhydride acétique, de l'oxyde mercurique et un grand excès d'iode sur le cyclohexène, l'anhydride acétique pouvant être remplacé par de l'acétate de mercure. Cet auteur précise qu'il se forme intermédiairement un composé de formule : $CH_3—COO—Hg—I$ qu'il considère comme un anhydride mixte acétique-hypoiodeux que l'on peut isoler et qui réagit de la même manière sur le cyclohexène.

Remplaçant le benzène par l'acide sulfurique concentré, L. Birkenbach et J. Goubeau ([183]) constatent qu'il y a encore réaction, mais celle-ci ne se fait plus dans le sens de la formation d'halogènes mixtes ; ils obtiennent des solutions fortement colorées.

En 1935, M. I. Uschakow et W. O. Tchistow ([184]) remplacent, dans les essais de Birkenbach et de ses collaborateurs, l'iode par le brome et obtiennent des résultats sensiblement identiques. Ils réussissent à stabiliser et à isoler des composés minéraux à halogène positif en faisant les sels de pyridinium, comme l'avait déjà montré H. Carlson ([185]) avec les acides organiques et minéraux.

En 1935, W. Bockemüller et F. W. Hoffmann ([186]) constatent que par action du chlore sur du chlorure d'allyle en milieu acétique, il y a formation de trichloro-1.2.3 propane à l'obscurité, tandis qu'en présence de lumière, il y a, en outre, formation de 20 % d'acétate de

dichloro-2.3 propanol-1. Cet ester est dû à l'action du chlore sur l'acide acétique avec formation de l'hypohalogénite de l'acide qui se fixe sur la double liaison. Ces auteurs considèrent contrairement aux idées exprimées jusqu'à présent, que ces composés sont des anhydrides mixtes entre l'acide organique et l'hypohalogénite correspondant.

Etudiant la préparation et les propriétés de ces composés, ils en déduisent que la généralisation de Prévost *(loc. cit.)* peut être considérée comme exacte si on l'applique à d'autres acides, mais il leur semble douteux que des complexes chloro- ou bromoargentiques soient isolables, comme ceux obtenus avec l'iode. En effet, si l'on opère dans les conditions fixées par Prévost, mais en remplaçant l'iode par le brome ou le chlore, la solution obtenue ne renferme que les hypohalogénites, car elle est pratiquement exempte d'argent. Ils constatent que ces hypohalogénites ont, à un très haut degré, les mêmes propriétés chimiques que les complexes, mais qu'ils sont peu stables. En série aliphatique, ils se décomposent avec formation de carbures α-halogénés et de gaz carbonique, mais en série aromatique, cette décarboxylation est moins marquée ; ainsi l'hypobromite de benzoyle se décompose en acide benzoïque, acide bromo-3 benzoïque, bromobenzène et bromo-3 benzoate de bromo-3 phényle, on a donc plutôt réaction de substitution. Essayant de mettre à profit cette non-décarboxylation en série aromatique, ils tentent d'obtenir un hypohalogénite à l'état pur.

Ils utilisent, à cet effet, un acide aromatique déjà substitué, sur lequel, par conséquent, aucune réaction de substitution ne peut avoir lieu, soit l'acide dinitro-3.5 benzoïque. Mais cet essai n'a pas donné le résultat escompté, car à 0°, le brome ne réagit pratiquement pas sur le dinitro-3.5 benzoate d'argent, en milieu tétrachlorure de carbone.

La décomposition thermique des « hypohalogénites » dans lesquels l'halogène est le chlore ou le brome a été étudiée par plusieurs auteurs en série aliphatique. Dans tous les cas, il y a décarboxylation avec formation du dérivé halogéné plus pauvre d'un atome de carbone :

$$R{-}COO{-}X \longrightarrow R{-}X + CO_2$$

En série aromatique, par contre, la réaction n'est que peu étudiée.

A. Lüttringhaus et D. Schade ([187]) sans s'occuper des produits intermédiaires formés, préparent par action du brome sur les sels d'argent de diacides, en milieu tétrachlorure de carbone, un certain nombre de carbures α.ω-dibromés. Mais à partir de benzoate d'argent, traité par du brome, ils obtiennent du bromobenzène comme l'avaient déjà observé Bockemüller et Hoffmann *(loc. cit.)*. Le rendement en bromobenzène est faible.

Enfin, H. Hundsdiecker et C. Hunsdiecker ([188]), après avoir pris quelques brevets sur cette réaction, préparent un grand nombre d'acides bromés à partir de monoesters de diacides et proposent de les utiliser comme agent de synthèse dans la préparation de muscs artificiels.

Plus récemment, des auteurs anglo-saxons ont fait réagir les halogènes sur les sels d'argent d'acides gras perfluorés. Ici encore, la réaction donne lieu à des composés possédant un halogène positif, c'est-à-dire soit à des complexes dans le sens de Simonini, soit surtout à des hypohalogénites dans le sens de Birkenbach et Goubeau, ces hypohalogénites se prêtant très bien à la réaction de H. Hundsdiecker et C. Hundsdiecker. Les différents auteurs utilisent surtout ces composés, à la préparation d'hydrocarbures perfluorés, mais renfermant encore un autre atome d'halogène, si l'on part d'un monoacide, ou deux atomes d'halogène, si l'on part d'un diacide.

Ainsi A. L. Henne et W. G. Finnegan ([189]) font réagir de l'iode sur du perfluoroacétate d'argent sec et en absence de milieu dispersant. Le premier stade de la réaction serait la formation d'un complexe de formule :

$$CF_3—COO—AgI_2$$

dans lequel l'iode possède un caractère positif marqué. Ce complexe, par chauffage à 100°, se décarboxyle en trifluoroiodométhane. Selon ces auteurs, la nature électropositive du groupement trifluorométhyle augmente son aptitude à migrer sous forme d'anion plutôt que sous forme de cation, vers l'extrémité positive iodée de la molécule, formant ainsi CF_3I plutôt que $CF_3—COO—CF_3$.

Ces auteurs précisent que la différence essentielle entre les deux séries : perfluorocarbonée et hydrocarbonée, réside dans le fait que dans la première, il y a formation de carbure perfluoré mais renfermant encore en plus un atome d'un autre halogène et dans la deuxième il y a formation d'ester.

Dans un milieu dispersant ([190]), l'iode ou le brome du complexe réagit sur ce milieu avec formation de dérivés iodés ou bromés.

M. Hauptschein et A. V. Grosse ([191]) essaient de généraliser la méthode précédente afin de préparer les carbures perfluorés α-iodés ou bromés. Ils opèrent d'abord en présence d'un solvant, le chlorobenzène. A sa température d'ébullition (132°), ils n'observent aucun dégagement de gaz carbonique, mais il y a réaction de substitution avec le solvant, avec formation de chloro-1 iodo-4 benzène. Par décomposition thermique, sans milieu dispersant, ils obtiennent à partir de monoacides, les hydrocarbures perfluorés α-iodés, et à partir du perfluoroglutarate d'argent, ils obtiennent en plus du dérivé α.ω-diiodé, la perfluorobutyrolactone, comme l'ont observé Windaus et Klanhard *(loc. cit.)* en série hydrocarbonée.

En remplaçant l'iode par le chlore ou le brome, dans la réaction sur le perfluoroglutarate d'argent, ils ([192]) n'obtiennent plus la lactone, mais uniquement les carbures perfluorés α.ω-dibromés ou dichlorés. Les auteurs admettent que cette différence est due au volume plus gros de l'atome d'iode par rapport aux volumes des atomes de brome ou de chlore. L'atome d'iode se trouve plus près de l'atome d'argent favorisant ainsi la formation de lactone.

En faisant la même réaction à partir du perfluorocaproate d'argent avec les trois halogènes, ils ([193]) observent la formation de 74 % d'α-iodoperfluoropentane, de 82,5 % d'α-bromoperfluoropentane et de 71,2 % d'α-chloroperfluoropentane. A partir de perfluorobutyrate d'argent, ils ([194]) obtiennent des rendements de 90 à 98 % en α-bromoperfluoropropane et α-chloroperfluoropropane.

Pour effectuer la synthèse des trifluorohalogénométhanes, source du radical libre trifluorométhyle, R. N. Haszeldine ([195]) essaie successivement l'action des trois halogènes sur les perfluoroacétate de sodium, potassium, baryum, mercure, plomb et argent ; il préfère finalement le sel d'argent.

Cet auteur admet qu'il se forme intermédiairement le composé $CF_3—COO—I$ et que sa décomposition thermique en trifluoroiodométhane et anhydride carbonique se fait probablement par l'intermédiaire du radical trifluorométhyle. En effet, si l'on élimine et refroidit rapidement les gaz qui se forment au cours de la réaction, on n'observe plus la formation d'iodotrifluorométhane, mais celle de perfluoroéthane par duplication de deux radicaux trifluorométhyle, réaction cherchée par Wieland et Fischer *(loc. cit.)* en série hydrocarbonée.

Cette réaction du trifluoroacétate d'argent sur l'iode est en désaccord avec les travaux de F. Swarts ([196]), car cet auteur observe la formation d'anhydride trifluoroacétique et d'iodobenzène. Haszeldine observe bien aussi cette réaction, mais seulement dans certaines conditions déterminées de température et toujours comme réaction secondaire.

Etudiant avec A. G. Sharpe le mécanisme de la réaction, il ([197]) précise que l'action des halogènes sur les acides perfluorés est en accord avec celle des halogènes sur les acides non fluorés, car si un équivalent de sel d'argent est traité par deux ou plusieurs équivalents d'halogène, il se forme le composé R-COO-X, comme l'ont aussi observé différents auteurs avec les acides non fluorés. Si, d'une part, on admet que la réaction de Simonini est une réaction ionique (*), les différentes étapes de cette réaction de formation d'esters peuvent être schématisées par :

$$CH_3—(CH_2)_n—COO—Ag + I_2 \longrightarrow CH_3—(CH_2)_n—COO—I + AgI$$

$$CH_3—(CH_2)_n—COO—I \longrightarrow CH_3—(CH_2)_n—I + CO_2$$

$$CH_3—(CH_2)_n—COO—Ag + CH_3—(CH_2)_n—I \longrightarrow CH_3—(CH_2)_n—COO—(CH_2)_n—CH_3 + AgI$$

On constate donc bien un accord entre les séries hydrocarbonée et perfluorée. Si, d'autre part, on utilise le nitrobenzène bouillant, comme

(*) Actuellement, beaucoup d'auteurs admettent que cette réaction est une réaction radicalaire et ont essayé de le démontrer. Sur ce sujet, voir en particulier : W. T. Smith et R. L. Hull ([198]).

milieu dispersant, on observe facilement la réaction de décarboxylation en iodotrifluorométhane et gaz carbonique ; mais on observe en outre qu'il se forme soit $CF_3—COO—I$, soit $IAg(CF_3—COO)_2$, suivant la quantité d'iode utilisée. Les auteurs supposent alors que la réaction de formation du complexe se fait en deux temps :

1. $CF_3—COO—Ag + I_2 \longrightarrow CF_3—COO—I + AgI$
2. $CF_3—COO—I + CF_3—COO—Ag \longrightarrow IAg(CF_3—COO)_2$

L'existence de composés du type $CF_3—(CF_2)_n—COO—X$ est fortement mise en doute par G. H. Crawford et J. H. Simons ([199]) car jamais de tels composés n'ont pu être isolés. Leurs essais faits avec des acides gras perfluorés de C_2 en C_5, montrent que toujours une molécule de sel d'argent réagit sur un atome d'iode ou de brome et qu'il se forme dans tous les cas un complexe de formule : $XAg(R—COO)_2$.

Un équilibre dans le sens de la formation de $R—COO—X$ (R étant toujours un radical perfluoré) n'a jamais été observé par eux, même si l'halogène est ajouté en excès il ne se combine pas à l'argent contenu dans la molécule de complexe. Des essais de stabilité ont montré que les complexes dérivant de l'iode sont plus stables que ceux dérivant du brome ; les premiers peuvent être isolés à l'état cristallisé, ce qui n'est pas le cas pour les complexes du brome. De plus, il semble qu'en absence d'humidité, ces complexes soient plus stables en solution lorsqu'ils sont en présence de l'halogénure d'argent formé accessoirement dans la réaction ; il se formerait probablement une combinaison : complexe-halogénure d'argent.

CHAPITRE II

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique montre clairement, et en accord avec J. KLEINBERG ([200]), que lorsqu'un halogène réagit sur un sel d'argent, deux réactions sont essentiellement possibles, suivant la quantité d'halogène utilisée.

1. Dans le rapport de : une molécule de sel d'argent pour un atome d'halogène, il se forme un complexe de formule :

$$XAg(R{-}COO)_2$$

suivant la réaction :

$$2\ R{-}COO{-}Ag + X_2 \longrightarrow XAg(R{-}COO)_2 + AgX \qquad (1)$$

2. Dans le rapport de : une molécule de sel d'argent pour deux atomes d'halogène, il se forme un composé de formule :

$$R{-}COO{-}X$$

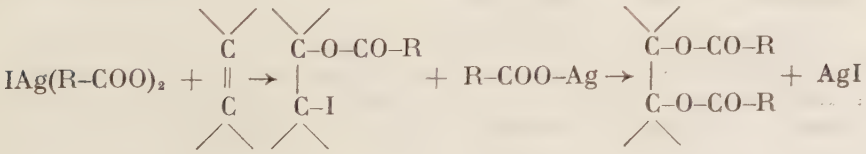
suivant la réaction :

$$R{-}COO{-}Ag + X_2 \longrightarrow R{-}COO{-}X + AgX \qquad (2)$$

La réaction (1) s'effectue de préférence avec un radical R aromatique et avec l'iode ; la réaction (2) s'effectue de préférence avec un radical R aliphatique et avec le chlore ou le brome.

Les propriétés de ces deux composés sont très voisines. Leur action sur les doubles liaisons est semblable.

En effet, les composés du type $IAg(R{-}COO)_2$ forment des α-diesters par l'intermédiaire de monoesters α-iodés comme l'ont montré PRÉVOST et ses élèves.



et ceux du type R—COO—X forment des monoesters α-chlorés ou α-bromés, comme l'ont montré Birkenbach et ses élèves :

Cependant, leur décomposition thermique semble, à première vue, différente. En effet, les composés du type :

$$IAg(R—COO)_2$$

donnent lieu à la réaction de Simonini :

$$IAg(R—COO)_2 \longrightarrow R—COO—R + CO_2 + AgI \qquad (3)$$

alors que ceux du type :

$$R—COO—X$$

donnent lieu à la réaction de Hundsdiecker et Hundsiecker :

$$R—COO—X \longrightarrow R—X + CO_2 \qquad (4)$$

Les réactions (3) et (4) ne s'observent facilement qu'en série aliphatique. En série aromatique, ces réactions ne sont que peu étudiées.

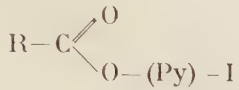
L'analogie reste cependant, si l'on admet la décomposition dans le sens donné par Haszeldine et Sharpe :

$$\left.\begin{matrix} R—COO—I \\ R—COO—Ag \end{matrix}\right\} + R—I \longrightarrow \begin{matrix} R—I + CO_2 \\ R—COO—R + AgI \end{matrix}$$

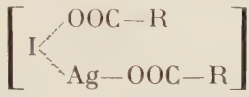
Cette étude bibliographique fait ressortir, en outre, que ces deux types de composés possèdent l'halogène à l'état positif. En effet, ils libèrent l'iode de l'iodure de potassium et en présence d'eau, ils donnent lieu à une réaction d'oxydation avec formation d'iodure et d'iodate d'argent. En outre, ils réagissent immédiatement avec une solution acide de phénol avec formation d'halogénophénol. V. Cofman ([201]) qui a bien étudié cette réaction dans le cas de l'iode, montre que seul l'iode positif peut donner lieu à la formation d'iodophénol. Ces réactions de substitution se manifestent même d'une manière bien plus nette : en effet, ces composés sont capables d'halogéner même les carbures benzéniques. Nous-mêmes avons réussi, en utilisant cette propriété de l'iode positif, à obtenir, par action du complexe nitro-4 benzoïque sur l'antipyrine, de l'iodo-4 antipyrine.

Une seule différence existe entre ces deux types de composés. Ceux du type $IAg(R—COO)_2$ relativement stables, sont isolables, contrairement à ceux du type R—COO—X. Leur existence est pourtant très probable, comme l'attestent les nombreuses réactions chimiques auxquels ils

donnent lieu. Seul H. Carlsohn (185) réussit à les isoler en stabilisant le cation I^+ par coordonation avec la pyridine, en préparant des composés auxquels il attribue la formule :



A la suite de ses travaux, cet auteur admet par extension, que les complexes de Simonini seraient formés du sel instable de l'iode monovalent positif : R —COO— I, stabilisé par une molécule de sel d'argent : R—COO -Ag qui se présente comme partie neutre dans un complexe dont l'atome central est l'iode monovalent positif :



Le cation I^+ ne semble donc pas pouvoir exister, du moins longtemps, à l'état libre, comme le prouve l'instabilité des composés R —COO—X. Son instabilité proviendrait de ce qu'il manque deux électrons à son octet. Mais ce cation peut être stabilisé, lorsqu'il rencontre des doublets électroniques libres complétant ainsi son octet. Or, la pyridine possède précisément un tel doublet électronique sur l'azote, le cation I^+ s'accole donc sur ce doublet pour former un iodopyridinium, neutralisé par un groupe $R—COO^-$.

Mais les électrons du cation Ag^+ sont très mal retenus ; en effet, il est facilement réductible en argent métallique. Le cation I^+ peut donc compléter son octet en s'accolant à deux électrons de l'argent et en formant un cation divalent $[IAg]^{++}$, *cation iodargent*, neutralisé par deux groupements $R—COO^-$.

En tenant compte de ces considérations, il semble donc qu'après les différentes formules données à ces complexes, nous puissions proposer la structure suivante :

$$[IAg]^{++}[R—COO]_2^{--}$$

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE PRATIQUE

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES

A. Préparation des complexes.

Les méthodes de préparation des complexes iodoargentiques indiquées dans la littérature, se ramènent toutes à l'action de l'iode sur le sel d'argent sec d'un acide organique :

$$2\ R{-}COO{-}Ag + I_2 \longrightarrow IAg(R{-}COO)_2 + AgI$$

Les différences concernent seulement les techniques opératoires : présence ou absence d'un solvant indifférent et séparation ou non du complexe de l'iodure d'argent formé au cours de la réaction.

Méthode de préparation.

A. Simonini ([152]) a obtenu pour la première fois de tels complexes, en mélangeant l'acétate ou le caproate d'argent secs et solides, avec la quantité nécessaire d'iode. Il extrait ensuite à l'éther de pétrole le complexe du mélange solide et le recristallise dans ce même solvant.

Il les prépare aussi, en faisant réagir l'iode en solution dans l'éther de pétrole sec, sur une suspension du sel d'argent dans le même solvant.

H. Wieland et F. G. Fischer ([156]) ont obtenu un grand nombre de ces complexes en série aromatique et surtout en série aliphatique, en faisant réagir les sels d'argent avec l'iode, soit à l'état sec, soit en présence d'un solvant indifférent tel que le benzène, l'éther ou l'éther de pétrole.

C. Prévost et ses élèves ([1], [202]) obtiennent le complexe benzoïque par action d'une solution benzénique d'iode (un peu moins d'une molécule) sur du benzoate d'argent sec (deux molécules avec un léger excès) en suspension dans le benzène, et l'utilisent comme agent de synthèse, sans l'isoler.

E. B. Herschberg ([166]) prépare ce complexe de la même manière, mais préfère l'isoler de l'iodure d'argent auquel il est mélangé dans la méthode de Prévost. « La préparation de grandes quantités de la combinaison complexe entre le benzoate d'argent et l'iode $IAg(C_6H_5—COO)_2$ est facile si, après l'action du benzoate d'argent sur l'iode, on extrait au benzène, dans l'appareil de Soxlet, le mélange des iodures formés. Le complexe se sépare avec un bon rendement de sa solution benzénique directement sous forme cristalline » *(loc. cit.)*.

R. Jacquemain et A. Moskovits ([119], [167]) ont obtenu trois complexes nitrobenzoïques, en mettant en suspension dans le benzène anhydre le sel d'argent (2 molécules plus 1/100 de molécule-gramme) soigneusement desséché. Ils distillent quelques cm^3 de benzène pour entraîner les traces d'eau qui pourraient subsister et ajoutent ensuite l'iode théoriquement nécessaire (2 atome-grammes). Il se forme immédiatement un précipité jaune tenu, de complexe et d'iodure d'argent ; comme Prévost, ils utilisent directement ces complexes sans les isoler.

Nous avons nous-mêmes utilisé la méthode recommandée par R. Jacquemain et A. Moskovits.

Mode opératoire utilisé. — Dans un ballon ovoïde à trois tubulures ([119]) muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique, on couvre 1/20 de molécule-gramme de sel d'argent sec, avec un demi-litre de benzène anhydre. On distille quelques cm^3 de benzène pour entraîner les traces d'eau qui pourraient subsister. L'iode, théoriquement nécessaire, est ajouté à l'état solide (1/20 d'atome-gramme) en petites portions, à ce mélange encore chaud.

Au début, l'action de l'iode sur le sel d'argent est instantanée, puis l'iode est absorbé plus lentement. L'iodure d'argent précipite, tandis que le complexe reste généralement en solution.

En faisant réagir ainsi l'iode sur les huit sels d'argent préparés, nous avons obtenu dans sept cas, les complexes cherchés, dont cinq sont nouveaux. Seul le diméthylamino-4 benzoate d'argent ne forme plus le complexe désiré.

Cette réaction de formation des complexes est en général quantitative. Il en est ainsi pour les complexes dinitrés, nitré, benzoïque et bromo-4 benzoïques. Par contre, on ne retrouve par dosage, qu'environ 95 % du complexe méthyl-4 benzoïque, et 85 % à 90 % du complexe méthoxy-4 benzoïque, qui auraient théoriquement dû se former.

B. Propriétés des complexes.

1. Propriétés physiques des complexes.

a) *Vitesse de formation.* — La vitesse de formation des complexes est très variable suivant l'acide utilisé. Voici un tableau relatif aux temps mis par l'iode pour être absorbé totalement par les différents sels d'argent.

Le temps indiqué est une moyenne d'au moins cinq expériences, et l'erreur sur cette lecture est d'environ 10 %.

Acides	Température	Temps (en minutes)
Dinitro-3.5 benzoïque	78-65°	11
Dinitro-2.4 benzoïque	78-65°	20
Nitro-4 benzoïque	78-65°	60
Benzoïque	78-75°	1
Bromo-4 benzoïque	78-65°	13
Méthyl-4 benzoïque.....	78-74°	2
Méthoxy-4 benzoïque	78-65°	12
Diméthylamino-4 benzoïque	ne forme plus de complexe	

Il semble que ces variations importantes de temps soient directement liées à l'état plus ou moins divisé des sels d'argent.

b) *Aspect extérieur.* — Les complexes se présentent tous, à l'état solide, sous forme d'aiguilles incolores, brillantes, à reflets nacrés.

c) *Stabilité.* — Ces complexes sont peu stables. Après un bref séjour à l'humidité de l'air ambiant, même à l'obscurité, ils sont profondément décomposés : ils jaunissent, par suite de la mise en liberté d'iodure d'argent. Cette décomposition est particulièrement rapide, lorsqu'ils sont en solution.

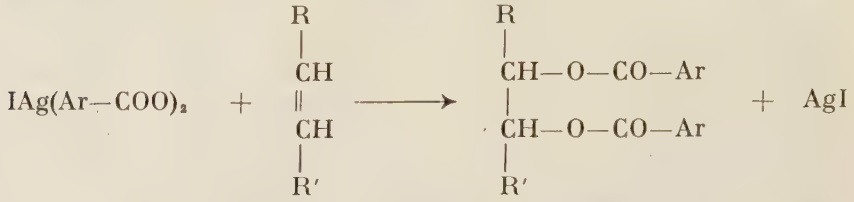
Sous l'action de la lumière, en atmosphère sèche, ils noircissent, mais beaucoup plus lentement cependant que les sels d'argent des acides correspondants.

Sous l'influence de la chaleur, vers 130°-160°, ils se décomposent aussi en noircissant, mais ne présentent pas une température fixe de décomposition. Cette température dépend de l'âge du complexe, de son degré de pureté, de la vitesse de chauffage. Ainsi le complexe bromo-4 benzoïque ne semble pas décomposé après un chauffage de dix secondes à 170°.

d) *Solubilité.* — Cette instabilité des complexes en solution a été pour nous la source de grandes difficultés expérimentales, lors de la détermination précise de leurs solubilités dans le benzène à différentes températures, soit par gravimétrie, soit par volumétrie. Néanmoins, on peut affirmer que cette solubilité augmente beaucoup avec la température. Ils sont, en effet, entièrement solubles dans le benzène bouillant à une concentration de 1/20 de molécule-gramme par litre, sauf les complexes nitro-4 et méthyl-4 benzoïques ; ceux-ci n'étant solubles qu'à raison d'environ 0,1 %. A la température ordinaire (20°) les complexes benzoïque et dinitro-2.4 benzoïque sont solubles à environ 0,1 à 0,5 % dans le benzène, alors que les complexes dinitro-3.5, nitro-4, bromo-4, méthyl-4 et méthoxy-4 benzoïques sont pratiquement insolubles à cette température dans ce même solvant.

II. Propriétés chimiques des complexes.

Il n'y a pas à noter une différence dans les propriétés chimiques des complexes obtenus. Ils réagissent tous sur les doubles liaisons étudiées avec formation d'α-diesters, suivant la réaction :



Toutefois, leur réactivité vis-à-vis des doubles liaisons est très différente, comme nous le verrons par la suite.

CHAPITRE II

ACTION DES COMPLEXES SUR LES DOUBLES LIAISONS. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Le mode opératoire est simple : sur le complexe, fraîchement préparé, non séparé de l'iodure d'argent, on fait réagir le composé éthylénique ; il y a lieu de considérer deux cas selon que ce composé est gazeux ou liquide.

Cas d'un composé éthylénique gazeux.

Dans ce cas, le contact entre les réactifs est très mauvais. Pour l'améliorer, nous avons utilisé la technique recommandée par A. Moskovits ([119]) et elle nous a donné satisfaction.

Mode opératoire utilisé. Le ballon à trois tubulures, de forme ovoïde, dans lequel a été préparé le complexe est muni d'un tube en verre permettant l'arrivée des gaz. Ce tube, légèrement recourbé à sa partie inférieure, arrive jusqu'au fond du ballon, directement sous l'agitateur. Un fil en acier inox, susceptible d'être actionné de l'extérieur glisse facilement dans le tube à dégagement. Il sert, le cas échéant, à déboucher le tube à dégagement souvent obturé par l'iodure d'argent formé au cours de la réaction.

Le contact entre le gaz et le liquide ou le solide en suspension est amélioré :

— par la forme ovoïde du ballon qui, pour un même volume, permet une hauteur de liquide plus grande que dans un ballon de forme ordinaire ;

— par l'agitation mécanique qui oblige les gaz à prendre un mouvement tourbillonnaire, augmentant ainsi la durée de séjour des gaz dans le milieu réactionnel.

Cas d'un composé éthylénique liquide.

On utilise le même appareillage, mais en supprimant le tube en verre d'arrivée des gaz.

Mode opératoire utilisé. — On ajoute directement et en une seule fois la quantité requise de composé éthylénique (1/10 mol. gr.) au milieu

réactionnel. Si l'on opère avec un milieu réactionnel décanté, on voit apparaître immédiatement un voile d'iodure d'argent indiquant que la réaction commence aussitôt.

Dans les deux cas, composé éthylénique gazeux ou liquide, on maintient à douce ébullition pendant huit heures tout en agitant mécaniquement.

Une seule différence existe entre ces deux modes opératoires. Dans le cas des composés éthyléniques liquides, leur concentration diminue avec le temps au fur et à mesure de la formation de l'ester, alors que dans le cas des oléfines gazeuses, leur concentration augmente par rapport à celle des complexes au fur et à mesure de l'opération.

Pour savoir si cette différence avait une influence quant aux résultats, nous avons fait quelques essais en ajoutant lentement le dérivé éthylénique liquide en solution benzénique, de manière que les conditions d'addition du carbure liquide soient comparables à celles des carbures gazeux, c'est-à-dire que cette addition s'effectue régulièrement en huit heures. Les résultats trouvés ont été identiques.

Remarque. — Le dosage des complexes au cours des réactions de condensation a montré que celles-ci ne sont jamais quantitatives. Même dans le cas des complexes les plus réactifs, il reste toujours après huit heures environ 5 % et après quinze heures environ 2 à 3 % de complexe non attaqué.

1. Conditions expérimentales.

Pour que les résultats soient comparatifs, nous nous sommes imposés des conditions expérimentales très précises en ce qui concerne la température, le temps et la concentration des réactifs utilisés.

Température : c'est le facteur, de loin, le plus important. Nous avons opéré à la température d'ébullition du benzène, soit 80°. En effet, à une température plus basse, la réaction est moins rapide, comme nous l'avons constaté dans un essai fait à 30°-35° (voir condensation du complexe dinitro-2.4 benzoïque sur le benzoate d'allyle, p. 85).

Temps : nous avons poursuivi chaque opération pendant huit heures. Des essais ont montré que les condensations sont alors terminées à deux exceptions près. Nous avons noté, de plus, que la réaction ne nécessite généralement qu'un temps variant de trois à cinq heures et même qu'après huit ou dix heures, si la réaction n'est pas encore terminée, la décomposition des complexes est fortement avancée, de sorte que les rendements n'augmentent plus guère. Le temps choisi pour la durée de l'opération contient donc un coefficient de sécurité de l'ordre de 30 %.

Concentration : nous avons utilisé 1/40 de mol. gr. de complexe et 1/40 de mol. gr. de dérivés éthyléniques, lorsque celui-ci est liquide pour 500 cm^3 de benzène. Lorsque l'oléfine est gazeuse, nous avons réglé son débit à une vitesse très constante de deux litres par heure correspondant à un débit optimum.

2. Séparation des produits de la réaction.

Cette séparation est simple. Lorsque la réaction est terminée, la partie insoluble formée d'iodure d'argent et, dans certains cas, de complexe insoluble n'ayant pas réagi, est filtrée à chaud. Ce précipité est lavé plusieurs fois avec du benzène bouillant, puis séché et pesé. Nous avons, le plus souvent, obtenu la quantité théorique d'iodure d'argent, mais quelquefois une quantité légèrement supérieure due à la présence de complexe non décomposé.

La solution benzénique est abandonnée une nuit; elle laisse déposer un peu d'acide de départ, si ce dernier est insoluble à froid dans le benzène (cas des complexes nitro-4 et bromo-4 benzoïques) ou un peu de complexe n'ayant pas réagi. Dans un seul cas, nous avons eu cristallisation à ce stade du diester cherché [bis (dinitro-3.5 benzoate) du glycol-α]. Dans les autres cas, la solution benzénique filtrée à nouveau est ensuite lavée successivement par :

— 150 cm³ d'une solution de bicarbonate à 10 %, qui dissout l'acide formé (en effet, lors de la réaction de condensation, il y a toujours formation d'un peu d'acide de départ, même en évitant avec le plus grand soin, toute trace d'humidité) ;

— 150 cm³ d'une solution de cyanure de sodium à 10%, qui élimine le complexe n'ayant pas réagi ;

— 150 cm³ d'une solution de bisulfite à 36° Bé, diluée de trois fois son volume d'eau pour éliminer l'iode libre ;

— finalement, par 150 cm³ d'eau.

La solution benzénique ainsi purifiée est séchée sur chlorure de calcium, puis distillée jusqu'à un résidu de 40 à 50 cm³.

Lorsque le rendement prévu est bon, supérieur à 60-70 %, ce résidu encore chaud est versé quantitativement dans un cristallisoir. Mais lorsque le rendement prévu est moyen ou faible, on continue la distillation sous vide (4 à 5 mm) en atmosphère d'azote et sur bain d'huile jusqu'à une température de 100° à 110°. Ceci a pour but d'éliminer le plus possible le composé éthylénique n'ayant pas réagi. L'huile résiduelle, ou le résidu solide ainsi obtenu, est dilué avec du benzène, puis versé dans un cristallisoir.

3. Cristallisation et purification.

Dans beaucoup de cas, l'ester ne tarde pas à précipiter. Pour favoriser cette précipitation et la rendre aussi totale que possible, on agite fréquemment avec un agitateur au cours de la cristallisation. Pour achever celle-ci, on abandonne les cristaux obtenus pendant une nuit. La masse cristalline brute, agglomérée, très dure, est finalement pesée. Pour purifier les cristaux et éliminer les produits huileux qui restent interposés, on les lave avec des solvants légers. Ces solvants doivent diluer la masse cristalline et dissoudre le moins possible de l'ester formé.

Nous avons utilisé à cet effet : l'éther ordinaire, l'éther de pétrole (Eb : 35°-50°), plus rarement l'alcool.

La masse cristalline est broyée et triturée avec le solvant choisi. Les cristaux sont ensuite fortement essorés à la trompe, lavés à nouveau, séchés puis repesés. La perte de poids est généralement faible : 0,05 à 0,1 gr., très rarement 0,2 gr. par rapport à la première pesée, soit au maximum 3 % ; c'est à partir de ce poids de substance brute que nous avons calculé les rendements. Ces cristaux fondent en moyenne 5° au-dessous du point de fusion de la substance pure.

Le filtrat obtenu après essorage des cristaux est abandonné. Après évaporation du solvant, il reste une huile de couleur rouge et incristallisable. L'analyse de cette huile montre qu'elle est essentiellement formée de produits iodés, elle est partiellement saponifiable, et la liqueur saponifiée possède une forte odeur de phénol et donne une réaction positive au chlorure ferrique.

Dans le cas, où le résidu obtenu après distillation du benzène n'a pas été traité sous vide poussé, la quantité d'huile est beaucoup plus importante ; elle renferme en plus des produits cités, un peu de composé éthylénique n'ayant pas réagi, si celui-ci est liquide. Ce composé éthylénique dissout un peu d'ester et diminue ainsi les rendements de quelques unités pour cent.

Après purification par lavage, les esters sont finalement recristallisés dans des solvants appropriés.

CHAPITRE III

ACTIONS DES COMPLEXES SUR LES DOUBLES LIAISONS APPLICATIONS

I. Action des complexes sur l'éthylène.

Par action de l'éthylène sur les complexes cités, nous avons pu obtenir les sept composés suivants.

1. Bis (dinitro-3.5 benzoate) du glycol-α.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2(3.5)} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2(3.5)} \end{array}$$

Rendement : 8,65 gr., soit 77,0 %.

Ce diester cristallise dans le benzène ou dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles très fines, de couleur jaune serin, s'enchevêtrant facilement. Il se charge facilement d'électricité statique.

Il est très peu soluble dans le benzène froid, mais assez soluble à chaud.

F. : 175°5

Analyses pour $C_{16}H_{10}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire	: Calc.	: 450,272			
	Tr.	: 448,3			
Dosage	: Calc. %	: C 42,71	H 2,24	N 12,45	
	Tr.	: 42,57	2,34	12,34	

2. Bis (dinitro-2.4 benzoate) du glycol-α.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2(2.4)} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2(2.4)} \end{array}$$

Rendement : 7,70 gr., soit 68,5 %.

Pour la préparation de cet ester, nous avons fait varier les facteurs temps et température.

Durée de l'expérience	5 h. 30 mn.	5 h.	8 h.
Température	45° à 50°	80°	80°
Poids de substance obtenu	7,00 gr.	7,60 gr.	7,70 gr.
Rendements en %	62,0	67,5	68,5

Cet ester cristallise dans le benzène en petits prismes de couleur jaune pâle et dans l'acide acétique à 75 % en longues aiguilles fines.

Il est très soluble dans le benzène chaud, assez soluble dans le benzène froid.

F. : 129°5

Analyses pour $C_{16}H_{10}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire : Calc. : 450,272
Tr. : 441,8

Dosage : Calc. % : C 42,71 H 2,24 N 12,45
Tr. : 42,71 2,34 12,43

3. Di (nitro-4 benzoate) du glycol-α.

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \end{array}$$

Rendement : 1,10 gr., soit 12,0 %.

L'insolubilité du complexe nitro-4 benzoïque nous a incité à faire des essais en faisant varier le temps et la vitesse de passage de l'éthylène dans le milieu réactionnel, tout en maintenant la température à 80°.

Durée de l'expérience	9 h. 30 mn.	8 h.
Vitesse de passage de l'éthylène	6 litres-h.	2 litres-h.
Rendements en grammes	1,90	1,10
Rendements en %	21,0	12,0

Les faibles rendements obtenus s'expliquent par le fait que la réaction a lieu entre un gaz et un solide.

Cet ester du glycol a été préparé pour la première fois par A. Moskovits ([203]) par cette méthode. Il cristallise en jolies tablettes nacrées solubles dans le benzène et le chloroforme, mais insolubles dans l'éther. Après recristallisation dans l'éther acétique et l'alcool, le point de fusion est de 145° *(loc. cit.)*.

L'échantillon, que nous avons préparé, recristallisé dans l'acide acétique glacial, se présente sous forme de cristaux jaune ocre, ayant la forme de petits bâtonnets.

Il est soluble à chaud dans le benzène et l'acide acétique cristallisable, soluble dans le benzène froid. Par contre, il est peu soluble dans l'acide acétique cristallisable froid et insoluble dans l'éther ordinaire.

F. : 145°5

Analyse pour $C_{16}H_{12}O_8N_2$,

Poids moléculaire : Calc. : 360,288
Tr. : 358,5

4. Dibenzoate du glycol-α.

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_5 \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 4,05 gr., soit 60,0 %.

Ce dibenzoate du glycol a été préparé pour la première fois par A. Wurtz ([201]) en faisant réagir du dibromo-1.2 éthane sur du benzoate d'argent. S. Gabriel et T. Heymann ([205]) le préparent par action du chlorure de benzoyle sur du glycol, en présence de soude.

C. Prévost ([161]) l'obtient par action du complexe iodoargento-benzoïque sur l'éthylène.

Cristallisé dans l'éther, cet ester se présente sous forme de prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores ([204]).

F. : 67° ([204]) ; 73° ([161]) ; 73°-74° ([205]).

Eb. : supérieur à 360° ([204]).

L'échantillon, que nous avons préparé, recristallisé dans l'alcool éthylique, se présente sous forme de petits cristaux blancs, à face rectangulaire.

Il est très soluble dans l'acide acétique cristallisable et le benzène, moins soluble dans l'éther ordinaire et dans l'alcool éthylique chaud et peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool éthylique froid.

F. : 72°5

Analyse pour $C_{16}H_{14}O_4$,

Poids moléculaire : Calc. : 270,288
Tr. : 267,3

5. **Di (bromo-4 benzoate) du glycol-α.**

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—Br_{(4)} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_4—Br_{(4)} \end{array}$$

Rendement : 5,90 gr., soit 55,0 %.

Nous avons fait des essais en faisant varier le temps, mais en maintenant constantes la température (80°) et la vitesse de passage de l'éthylène (deux litres/heure).

Durée de l'expérience	4 h.	8 h.
Rendements en grammes	4,50	5,90
Rendements en %	42,0	55,0

Ce diester du glycol cristallise dans l'acide acétique cristallisable, en petits prismes blancs ou en pyramides.

Il est soluble dans le benzène et l'acide acétique cristallisable chaud, peu soluble dans l'éther ordinaire et l'acide acétique cristallisable froid, et insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 157°-158°

Analyses pour $C_{16}H_{12}O_4Br_2$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	428,088
	Tr.	:	423,0
Dosage :	Calc. %	:	C 44,89 H 2,82 Br 37,33
	Tr.	:	44,41 2,83 37,44

6. **Di (méthyl-4 benzoate) du glycol-α.**

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—CH_{3(4)} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_4—CH_{3(4)} \end{array}$$

Rendement : 1,75 gr., soit 23,5 %.

Le complexe iodoargentométhyl-4 benzoïque étant comme le complexe iodoargentonitro-4 benzoïque, insoluble à chaud dans le benzène, nous avons fait aussi des essais en faisant varier la durée de la réaction et la concentration, tout en maintenant constantes la vitesse de passage de l'éthylène (deux litres/heures) et la température (80°).

Durée de l'expérience	8 h.	9 h. 30 mn.
Concentration	1/20 mol. gr./l.	1/10 mol. gr./l.
Rendement en gr.	1,75	2,0
Rendement en %	23,5	13,5

Les faibles rendements obtenus s'expliquent, comme dans le cas du complexe iodoargentonitro-4 benzoïque, par l'insolubilité du complexe ; ici encore, la réaction a lieu entre un gaz et un solide.

L'ester di (méthyl-4 benzoïque) du glycol, que nous avons préparé, est une substance blanche bien cristallisée, soit en petits losanges dans l'acide acétique à 80 %, soit en cristaux de forme bipyramidale dans le benzène.

Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable, dans le benzène, et légèrement soluble dans l'éther ordinaire.

F. : 118°

Analyses pour $C_{18}H_{18}O_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	298,342	
	Tr.	:	294,5	
Dosage :	Calc. %	:	C 72,47	H 6,08
	Tr.	:	72,50	6,06

7. Di (méthoxy-4 benzoate) du glycol-α.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_4-O-CH_3{}_{(4)} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_6H_4-O-CH_3{}_{(4)} \end{array}$$

Ce diester du glycol a été préparé pour la première fois par W. A. Jacobs et M. Heidelberger ([206]) par action du chlorure d'anisoyle sur le glycol en présence de pyridine.

Recristallisé dans l'acide acétique, il se présente sous forme de prismes, facilement solubles dans le benzène et le chloroforme, difficilement solubles dans l'alcool froid et l'éther *(loc. cit.)*.

F. : 117°-117°5

Ce diester, que nous avons préparé à partir du complexe méthoxy-4 benzoïque, présente les propriétés suivantes : il cristallise dans l'acide acétique à 50 %, en petites aiguilles blanches.

Il est soluble à froid dans le benzène, légèrement soluble dans l'éther ordinaire et insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 118°

Analyses pour $C_{18}H_{18}O_6$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	330,324	
	Tr.	:	327,8	
Dosage :	Calc. %	:	C 65,44	H 5,49
	Tr.	:	65,29	5,49

II. Action des complexes sur le propylène

Nous avons pu obtenir, à partir des sept complexes préparés, les composés suivants.

1. Bis (dinitro-3.5 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2\,(3.5)} \\ | \\ CH-O-CO-C_6H_5=(NO_2)_{2\,(3.5)} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Rendement : 9,10 gr., soit 78,0 %.

Cet ester se présente sous deux variétés qui fondent, l'une à 175°, l'autre à 150°. La variété fondant à 150° est obtenue par chauffage à 200° de la variété fondant à 175°, préparée elle-même par l'intermédiaire du complexe dinitro-3.5 benzoïque.

L'échantillon fondant à 175°, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme de longues et fines aiguilles microcristallines de couleur blanche légèrement jaunâtre, s'agglomérant en touffes sphériques.

Une partie de cet ester se dissout dans environ 25 parties d'acide acétique cristallisable froid. En outre, il est soluble dans le benzène froid, l'acide acétique cristallisable chaud, mais insoluble dans l'éther ordinaire.

F. : 175°

Analyses pour $C_{17}H_{12}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	: 464,315	
	Tr.	: 466,2	
Dosage	: Calc. %	: C 43,98	H 2,61 N 12,07
	Tr.	: 44,30	2,87 11,91

L'échantillon fondant à 150°, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente aussi sous forme de longues et fines aiguilles, mais de couleur jaune pâle. Cet ester est très soluble dans le dioxanne, soluble dans le benzène, légèrement soluble dans l'acétone, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et l'alcool éthylique froids. Il est insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole (Eb : 35°-50°).

F. : 150°

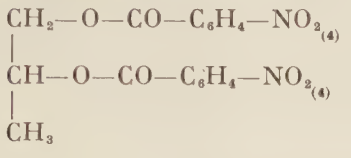
Analyses pour $C_{17}H_{12}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	464,315		
	Tr.	:	458,2		
Dosage :	Calc. %	:	C 43,98	H 2,61	N 12,07
	Tr.	:	43,97	2,65	12,00

2. **Bis (dinitro-2.4 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.**

Cet ester n'a pas encore cristallisé.

3. **Di (nitro-4 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.**



Rendement : 6,50 gr., soit 69,5 %.

Cet ester a été préparé pour la première fois par A. Moskovits ([203]) par la méthode que nous avons utilisé nous-mêmes, avec un rendement de 80 %. Ce sont des aiguilles faiblement jaunâtres, très solubles dans le benzène, solubles à chaud dans l'alcool et l'éther acétique, insolubles dans l'éther *(loc. cit.)*.

F. : 125° ([203])

L'échantillon, que nous avons préparé, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaune pâle agglomérées en étoiles, ou bien dans l'acide acétique cristallisable, en petits prismes jaune pâle.

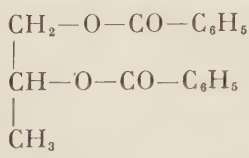
Cet ester est soluble à chaud dans le dioxanne, le benzène, l'alcool éthylique à 95° et l'acide acétique cristallisable ; il est peu soluble dans l'alcool éthylique froid et insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole.

F. : 125°

Analyse pour $C_{17}H_{14}O_8N_2$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	374,315
	Tr.	:	376,9

4. **Dibenzoate-1.2 du propanediol-1.2.**



Rendement : 4,50 gr., soit 63,5 %.

Ce dibenzoate du propylglycol a été préparé par Friedel et Silva ([207]) à partir de dibromo-1.2 propane et de benzoate d'argent et par C. Prévost ([161]) par la même méthode que nous-mêmes, par action du complexe benzoïque sur le propylène.

Ce diester est un liquide visqueux ([207]).

$Eb_{12\text{-}14}$: 240° ([207]) ; Eb_{10} : 222° ([161])

d^{20} : 1,1600 ([161])

n_D^{20} : 1,54400 ([161])

L'échantillon, que nous avons préparé, se présente sous forme d'un liquide incolore, s'il est fraîchement distillé, plus dense que l'eau. Il se solidifie vers — 10° à — 20°, en formant une laque très dure et transparente.

Eb_{11} : 221° (corr.)

n_D^{20} : 1,5450

Analyse pour $C_{17}H_{16}O_4$,

Poids moléculaire : Calc. : 284,315
Tr. : 291,8

5. **Di (bromo-4 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.**

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—Br_{(4)} \\ | \\ CH—O—CO—C_6H_4—Br_{(4)} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Rendement : 6,70 gr., soit 60,5 %.

Le di (bromo-4 benzoate) du propylglycol cristallise dans l'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool éthylique à 95°, en petits cristaux blancs, dont la base a la forme d'un trapèze.

Il est très soluble dans le chloroforme, soluble dans le benzène, le dioxanne, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique cristallisable froids, peu soluble dans l'alcool éthylique à 95° froid et très peu soluble dans l'éther ordinaire.

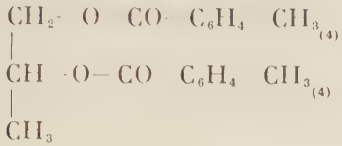
F. : 122°

Analyses pour $C_{17}H_{14}O_4Br_2$,

Poids moléculaire : Calc. : 442,131
Tr. : 440,0

Dosage : Calc. % : C 46,18 H 3,19 Br 36,15
Tr. : 46,22 3,23 36,31

6. **Di (méthyl-4 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.**



Rendement : 4,50 gr., soit 57,5 %.

Cet ester n'a cristallisé qu'après un séjour de trois mois dans la glacière à 0°. Recristallisé dans l'alcool à 60 %, il se présente sous forme de petits prismes blancs, dont la base a la forme d'un losange.

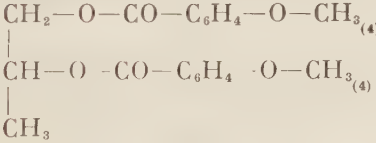
Il est très soluble dans l'acétone, le chloroforme, le dioxanne, l'acétate d'éthyle, l'alcool éthylique à 95° et le benzène froids ; il est soluble aussi dans l'éther ordinaire froid, mais peu soluble dans l'éther de pétrole (Eb : 35° à 50°).

F. : 51°-52°

Analyses pour $C_{19}H_{20}O_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	312,369	
	Tr.	:	313,4	
Dosage :	Calc. %	:	C 73,05	H 6,45
	Tr.	:	72,76	6,45

7. **Di (méthoxy-4 benzoate)-1.2 du propanediol-1.2.**



Rendement : 4,10 gr., soit 47,5 %.

Cet ester du propylglycol, recristallisé dans l'alcool éthylique à 50 %, se présente sous forme de paillettes blanches et transparentes.

100 cm³ d'alcool éthylique à 50 % en dissolvent 2 à 3 gr. Il est très soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène, le chloroforme, et le dioxanne froids ; il est soluble dans l'éther ordinaire et l'alcool éthylique à 95° froids, mais très peu soluble dans l'éther de pétrole (Eb : 35° à 50°).

F. : 81°5-82°

Analyses pour $C_{19}H_{20}O_6$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	344,369	
	Tr.	:	342,0	
Dosage :	Calc. %	:	C 66,27	H 5,85
	Tr.	:	66,49	5,78

III. Action des complexes sur le phényléthylène.

Afin d'éliminer l'antioxygène de conservation et les méta- ou polystyrolènes, éventuellement dissous dans le phényléthylène utilisé, celui-ci est distillé immédiatement avant son emploi.

La réaction de condensation terminée, on ajoute à la solution benzénique quelques cristaux d'hydroquinone afin d'éviter la polymérisation du carbure n'ayant pas réagi.

Les esters de cette série cristallisent en général assez difficilement. Souvent, ce n'est qu'après avoir abandonné l'huile résiduelle pendant deux ou trois semaines, que commencent à apparaître les premiers cristaux. Si l'on n'a pas pris la précaution d'éliminer l'excès de carbure par distillation sous vide, ou d'ajouter un antioxygène, le styrolène en excès est polymérisé ; il empêche la cristallisation du diester et rend sa purification impossible.

Par action des complexes préparés, nous avons pu obtenir les sept esters suivants.

1. **Bis (dinitro-3.5 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2_{(3.5)}} \\ | \\ CH-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2_{(3\ 5)}} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 9,80 gr., soit 74,5 %.

Ce diester du phénylglycol, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, se présente sous forme de très petites aiguilles de couleur jaune pâle, à reflets verdâtres. Purifié dans l'acide acétique cristallisable, il se présente sous forme d'une poudre jaune franc, à aspect non cristallisé, même lorsqu'on l'examine au microscope au grossissement 1.500.

Ce diester est soluble dans l'acide acétique cristallisable et l'acétate d'éthyle chauds, mais peu soluble à froid dans ces mêmes solvants, soluble aussi dans le benzène, insoluble dans l'alcool éthylique, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole chauds et froids.

F. : 144°-146°

Analyses pour $C_{22}H_{14}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	526,386		
	Tr.	:	527,5		
Dosage :	Calc. %	:	C 50,20	H 2,68	N 10,65
	Tr.	:	50,22	2,83	10,65

2. **Bis (dinitro-2.4 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2_{(2.4)}} \\ | \\ CH-O-CO-C_6H_3=(NO_2)_{2_{(2\ 4)}} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 4,50 gr., soit 34,0 %.

Ce diester recristallisé dans l'acide acétique cristallisable se présente sous forme de petits cubes microcristallins, jaune pâle. Il est très soluble dans le dioxanne, soluble dans l'acétone, le chloroforme, le benzène froids et l'acétate d'éthyle chaud ; par contre, il est peu soluble dans l'acétate d'éthyle froid, très peu soluble dans l'alcool éthylique à 95° et l'éther ordinaire et insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 142°

Analyses pour $C_{22}H_{14}O_{12}N_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	526,386			
	Tr.	:	520,0			
Dosage :	Calc.	% :	C 50,20	H	2,68	N 10,65
	Tr.	:	50,03		2,63	10,55

3. **Di (nitro-4 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_4-(NO_2)_{(4)} \\ | \\ CH-O-CO-C_6H_4-(NO)_{2_{(4)}} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 4,10 gr., soit 37,5 %.

Le di (nitro-4 benzoate) du phénylglycol recristallisé dans l'alcool éthylique à 95° se présente sous forme de fines et longues aiguilles jaune pâle, ayant la forme de prismes rectangulaires très allongés.

Sa solubilité dans l'éthanol à 95° est d'environ 5 % à chaud. Il est très soluble dans le dioxanne et l'acétone, il est soluble dans le benzène et dans l'acide acétique cristallisable, soluble à chaud dans l'acétate d'éthyle, mais peu soluble à froid dans ce même solvant et dans l'alcool éthylique froid et insoluble dans les éthers ordinaires et de pétrole.

F. : 132°-132°5

Analyses pour $C_{22}H_{16}O_8N_2$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	436,386			
	Tr.	:	439,3			
Dosage :	Calc.	% :	C 60,55	H	3,70	N 6,42
	Tr.	:	60,52		3,81	6,40

4. **Dibenzoate du phényl-1 éthanediol-1.2.**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_5 \\ | \\ CH\ -O-CO-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 7,35 gr., soit 85,0 %.

Ce diester a été préparé pour la première fois par T. Zincke ([208]) par action du dibromo-1.2 phényléthane sur du benzoate d'argent et par action de l'anhydride benzoïque sur du phénylglycol. E. Balla ([209]), par action du complexe iodoargentobenzoïque sur le phényléthylène, obtient aussi ce diester.

Ces auteurs indiquent les propriétés suivantes : recristallisé dans l'alcool chaud, le benzène ou le toluène, on obtient de petites aiguilles brillantes ([208]) ou des prismes formant une poudre dense ([209]). Cet ester est sublimable ([208]).

F. : 95° ([209]) ; 96°-97° ([208])

L'échantillon, que nous avons préparé, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme d'aiguilles prismatiques blanches.

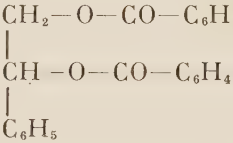
Cet ester est soluble dans l'éther ordinaire et le benzène, légèrement soluble dans l'acide acétique cristallisable froid et l'alcool éthylique, mais insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 95°

Analyse pour $C_{22}H_{18}O_4$,

Poids moléculaire : Calc. : 346,386
Tr. : 349,6.

5. **Di (bromo-4 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**



Rendement : 10,60 gr., soit 84,0 %.

Ce diester recristallisé dans l'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool éthylique à 95° se présente sous forme de petites aiguilles blanches.

Il est soluble dans le benzène et l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'éther ordinaire et l'alcool éthylique froid et insoluble dans l'éther de pétrole.

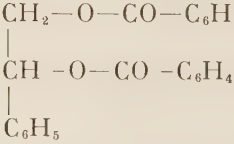
F. : 118°

Analyses pour $C_{22}H_{16}O_4Br_2$,

Poids moléculaire : Calc. : 504,202
Tr. : 508,0

Dosage : Calc. % : C 52,41 H 3,20 Br 31,70
Tr. : 52,10 3,18 31,67

6. **Di (méthyl-4 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**



Rendement ; 7,75 gr., soit 83,0 %.

Ce diester recristallisé dans l'alcool éthylique à 95°, ou dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme d'aiguilles prismatiques blanches.

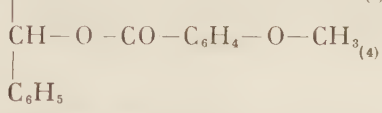
Il est très soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle et le dioxanne, soluble dans l'alcool éthylique à 95° et l'acide acétique cristallisable chaud, peu soluble par contre dans l'alcool éthylique à 95° et l'acide acétique cristallisable froid et insoluble dans les éthers ordinaire et de pétrole (Eb : 35° à 50°).

F. : 82°5-83°

Analyses pour $C_{22}H_{24}O_4$,

Poids moléculaire :	Calc.	: 374,440	
	Tr.	: 372,0	
Dosage	: Calc. %	: C 76,99	H 5,92
	Tr.	: 76,80	5,92

7. **Di (méthoxy-4 benzoate)-1.2 du phényl-1 éthanediol-1.2.**



Rendement : 6,55 gr., soit 66,0 %.

Ce diester, recristallisé dans l'alcool éthylique à 95°, se présente sous forme de très fines et très longues aiguilles blanches.

Il est très soluble dans le dioxanne et l'acétate d'éthyle, soluble aussi dans l'alcool éthylique chaud, dans le benzène et l'acide acétique cristallisable ; peu soluble dans l'alcool éthylique à 95° froid et l'éther ordinaire, il est insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 81°

Analyses pour $C_{24}H_{22}O_6$,

Poids moléculaire :	Calc.	: 406,440	
	Tr.	: 409,1	
Dosage	: Calc. %	: C 70,92	H 5,46
	Tr.	: 70,89	5,52

IV. Action des complexes sur l'ester benzoïque de l'alcool allylique.

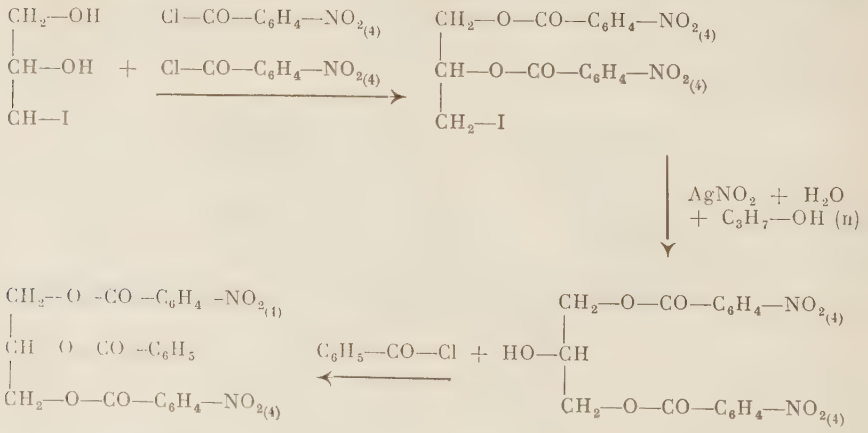
Par action des différents complexes sur le benzoate d'allyle, nous avons réussi, grâce à l'élégance de la méthode, à faire la synthèse de triglycérides dissymétriques d'accès difficile par les méthodes classiques de synthèse.

E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211]), H. Hibbert et N. M. Carter ([212]), en réalisant la synthèse de ces triglycérides par une autre méthode que la nôtre, ont observé une isomérisation des groupes acidyles. Ils ont effectué, entre autres, la synthèse des deux benzoate di (nitro-4 benzoate) du glycérol. Les propriétés attribuées au benzoate-2 di (nitro-4 benzoate)-1.3 du glycérol, par ces auteurs, correspondent aux propriétés du benzoate-1 di (nitro-4 benzoate)-2.3 du glycérol que nous aurions dû théoriquement obtenir.

L'étude de cette isomérisation est en dehors de ce travail.

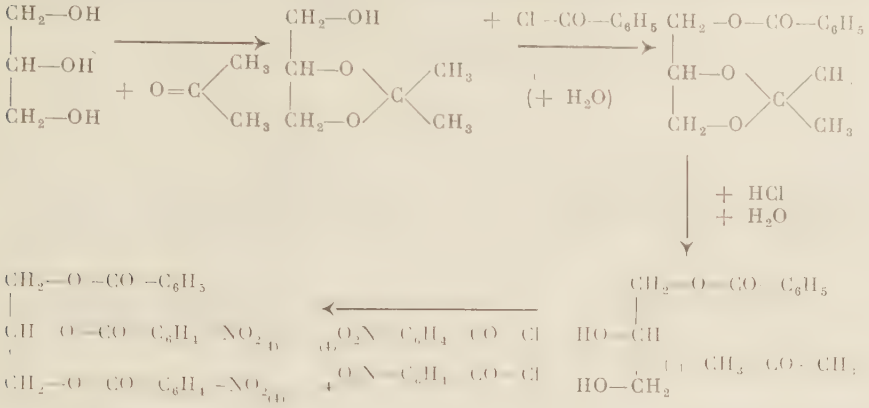
A. Méthodes de synthèse de E. Fischer ([210]).

1. *Préparation du di (nitro-4 benzoate)-1.3 benzoate-2 du propanetriol.*



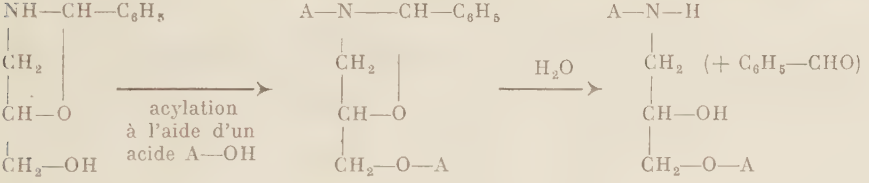
F. : 152°-153°.

2. *Préparation du benzoate-1 di (nitro-4 benzoate)-2.3 du propanetriol.*



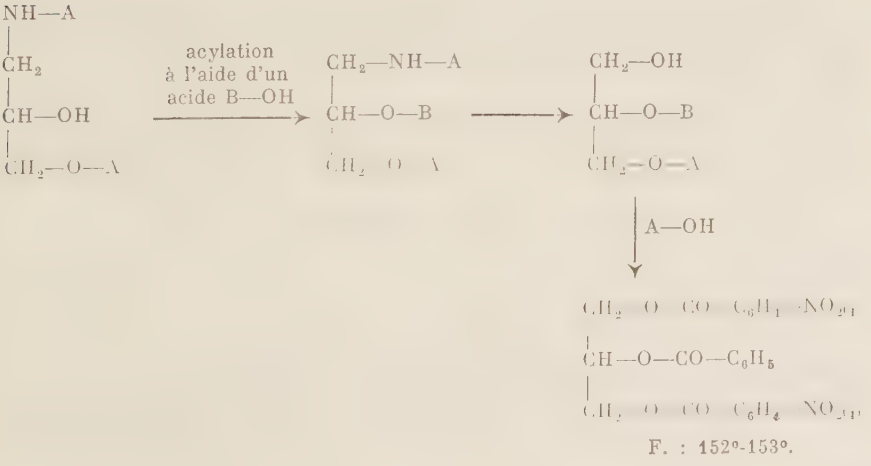
F. : 122°-123°.

B. **Méthode de synthèse de M. Bergman, E. Brand et F. Dreyer** ([211]).



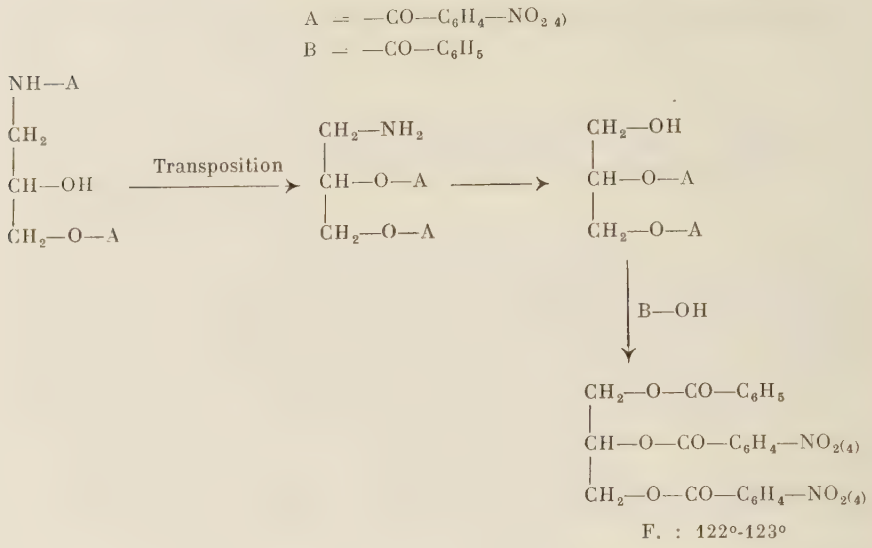
1. *Préparation du di (nitro-4 benzoate)-1.3 benzoate-2 du propanetriol.*

A = —CO—C_6H_4—$NO_{2(4)}$.
B = —CO—C_6H_5

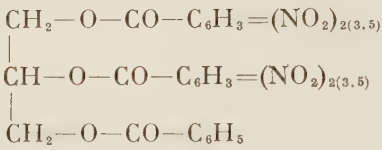


F. : 152°-153°.

2. *Préparation du benzoate-1 di (nitro-4 benzoate)-2.3 du propanetriol.*



1. **Benzoate-1 bis (dinitro-3.5 benzoate)-2.3 du propanetriol.**



Rendement : 12,45 gr., soit 85,0 %.

L'ester obtenu possède les propriétés suivantes : recristallisé dans le benzène, il se présente sous forme de poudre microcristalline jaune pâle. A partir d'acide acétique cristallisable, on obtient des prismes de même couleur.

Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable chaud, difficilement soluble dans l'alcool éthylique et le benzène froids et insoluble dans l'éther de pétrole.

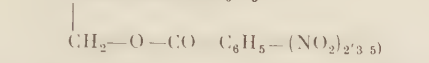
Il forme facilement des solutions sursaturées.

F. : 172°

Analyses pour $C_{24}H_{16}O_{14}N_4$,

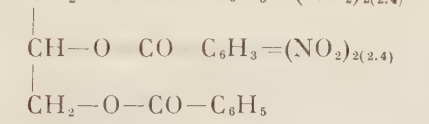
Poids moléculaire :	Calc.	:	584,400
	Tr.	:	578,0
Dosage	: Calc. %	:	C 49,31 H 2,76 N 9,60
	Tr.	:	49,31 2,87 9,58

Remarque. — Il résulterait des travaux de E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211]) détaillés ci-dessus, que le composé que nous venons de décrire serait le *benzoate-2 bis (dinitro-3.5 benzoate)-1.3 du propanetriol* :



ce qui ne pourrait s'expliquer que par une isomérisation que nous n'avons pas encore étudiée.

2. **Benzoate-1 bis (dinitro-2.4 benzoate)-2.3 du propanetriol.**



Rendement : 12,20 gr., soit 83,5 %.

Nous avons fait des essais en faisant varier la température, mais en maintenant constants le temps et la concentration.

Température	30° à 35°	80°
Rendement en grammes	10,50	12,20
Rendement en %	72,0	83,5

L'ester obtenu, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme de petits cristaux à peine jaunâtres, ayant la forme de losanges.

Il est soluble dans le dioxanne, dans l'acide acétique cristallisable, le benzène et l'acétate d'éthyle chauds, il est peu soluble dans ces mêmes solvants froids. Il est insoluble dans l'alcool éthylique, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole.

F. : 117°5-118°5 (après séchage à 100° pendant 5 h.)

Analyses pour $C_{24}H_{16}O_{14}N_4$,

Poids moléculaire : Calc. : 584,400
Tr. : 581,6

Dosage : Calc. % : C 49,31 H 2,76 N 9,60
Tr. : 49,33 2,91 9,52

Remarque. — Comme pour le composé précédent, il résulterait des travaux de E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211])

détaillés ci-dessus que l'ester décrit serait le *benzoate-2 bis (dinitro-2.4 benzoate)-1.3 du propanetriol* :

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_3=(NO_2)_{2(2.4)} \\ | \\ CH—O—CO—C_6H_5 \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_3=(NO_2)_{2(2.4)} \end{array}$$

3. **Benzoate-1 di (nitro-4 benzoate)-2.3 du propanetriol (composé I).**

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \\ | \\ CH—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \\ | \\ CH—O—CO—C_6H_5 \\ | \\ CH_2—O—CO—C_6H_4—NO_{2(4)} \end{array}$$

(I) (II)

Rendement : 9,75 gr., soit 79,0 %.

Ces composés déjà préparés par E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211]) et H. Hibbert et N. M. Carter ([212]) possèdent les propriétés suivantes :

Composé II. — Ce sont de longs bâtonnets facilement solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le benzène, mais difficilement soluble dans le tétrachlorure de carbone, l'éther ordinaire, l'alcool éthylique (environ 200 parties à chaud) et dans l'éther de pétrole ([210]).

F. : 152°-152°5 ([210]) ; 152°-153° ([211], [212])

Composé I. — Ce sont de longues aiguilles incolores, facilement solubles dans l'acétone chaud, l'ester acétique, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le benzène, difficilement soluble dans le tétrachlorure de carbone, l'éther ordinaire, l'alcool éthylique et la ligroïne chauds et très difficilement soluble dans le tétrachlorure de carbone froid, l'éther ordinaire, l'alcool éthylique et la ligroïne ([210]).

F. : 122°-123° ([210], [211], [212])

A. Moskovits ([213]), ayant préparé ce triester par la méthode que nous avons utilisée nous-mêmes, en indique les propriétés suivantes : poudre cristalline blanche, insoluble dans l'éther ordinaire, soluble dans l'éther acétique chaud, mais insoluble à froid. Après recristallisation dans le benzène, F. : 153°. Le rendement après huit heures d'ébullition est de 80 %.

L'ester, que nous avons préparé, recristallisé dans l'acide acétique cristallisable, se présente sous forme de petits cristaux allongés, jaune pâle.

Il est soluble dans le benzène, l'acide acétique cristallisable et l'acétate d'éthyle chauds. Il est peu soluble dans ces mêmes solvants froids et il est insoluble dans l'éther de pétrole et l'éther ordinaire.

F. : 153°-153°5

Analyses pour $C_{24}H_{18}O_{10}N_2$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	494,424		
	Tr.	:	490,1		
Dosage :	Calc. %	:	C 58,10	H 3,67	N 5,67
	Tr.	:	58,06	3,72	5,67

Remarque. — Selon E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211]), H. Hibbert et N. M. Carter ([212]), ce composé serait le *benzoate*-2 *di (nitro*-4 *benzoate)*-1.3 *du propanetriol* (composé II).

4. **Tribenzoate-1.2.3 du propanetriol.**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_6H_5 \\ | \\ CH-O-CO-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-O-CO-C_6H_5 \end{array}$$

Rendement : 7,92 gr., soit 78,5 %.

Ce tribenzoate a été préparé pour la première fois par M. Berthelot ([213]) par estérification à 250° du monobenzoate par dix à quinze fois son poids d'acide benzoïque.

P. Van Romburgh ([215]) le prépare de diverses manières: par action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine ; de l'anhydride benzoïque sur la glycérine ; de l'acide benzoïque sur la glycérine et par action du benzoate de potassium sur la tribromhydrine de la glycérine.

A. Lipp et P. Miller ([216]) l'obtiennent par benzoylation de la glycérine par la méthode de Baumann.

R. Gimel ([217]) l'obtient aussi par action du complexe iodoargentobenzoïque sur le benzoate d'allyle.

Ces auteurs indiquent les propriétés suivantes : ce sont de belles aiguilles blanches, volumineuses, neutres, grasses au toucher, assez fusibles ([214]) ou de longues aiguilles brillantes, soyeuses, souvent rassemblées en touffes ([216], [218]). Par recristallisation dans l'alcool à 60 %, on obtient de belles aiguilles incolores, très solubles dans l'éther ordinaire, le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole ; il est difficilement attaqué par l'eau et les alcalis aqueux et plus facilement attaqué par la potasse alcoolique ([215]).

d^{18} : 1,228 ([215]).

F. : 70°5 ([218]) ; 71°5-72° ([219]) ; 74° ([215]); 75° ([220]); 76° ([128], [216], [217], [221]).

Eb. : décomposition ([216]) ; décomposition au-dessus de 250° ([215]).

A. Fairbourne et G. E. Foster ([222]) indiquent que ce tribenzoate fond à 76° après recristallisation dans l'alcool et à 71°-72°, après recristallisation dans l'éther de pétrole (Eb : 40°-60°). Après fusion, suivie d'une solidification lente, ces deux variétés fondent à 72°.

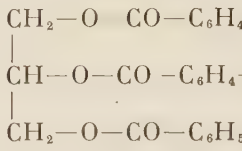
Le tribenzoate du propanetriol, que nous avons préparé, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de petits cristaux rectangulaires allongés et incolores. Il est facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable et le benzène, soluble dans l'éther ordinaire, peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool éthylique froid.

F. : 72° (après recristallisation dans l'éther de pétrole).

Analyse pour $C_{24}H_{20}O_6$,

Poids moléculaire : Calc. : 404,424
Tr. : 397,1

5. **Benzoate-1 di (bromo-4 benzoate)-2.3 du propanetriol.**



Rendement : 9,45 gr., soit 67,0 %.

L'ester, que nous avons obtenu, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, se présente sous forme d'une substance blanche, bien cristallisée en prismes très fins et longs ; recristallisé dans l'acide acétique cristallisable il se présente sous forme de prismes plus gros et rectangulaires.

Il est soluble dans le chloroforme, le dioxanne, l'acétone et le benzène froids, soluble aussi dans l'acétate d'éthyle chaud, mais peu à froid. Il est très peu soluble dans l'alcool éthylique, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole froids.

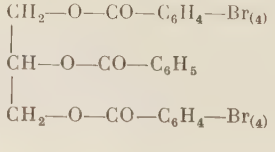
F. : 158°-158°5

Analyses pour $C_{24}H_{18}O_6Br_2$,

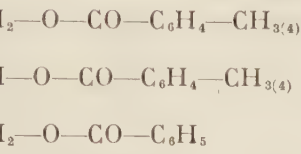
Poids moléculaire : Calc. : 562,240
Tr. : 569,6

Dosage : Calc. % : C 51,27 H 3,23 Br 28,43
Tr. : 51,15 3,35 28,56

Remarque. — Selon E. Fischer ([210]), M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer ([211]), H. Hibbert et N. M. Carter ([212]), ce composé serait le *benzoate-2 di (bromo-4 benzoate)-2.3 du propanetriol* :



6. **Benzoate-1 di (méthyl-4 benzoate)-2.3 du propanetriol.**



Rendement : 4,20 gr., soit 39,0 %.

Le triester, que nous avons obtenu, cristallise dans l'acide acétique à 75 %, en petits cristaux de forme allongée, rectangulaire et incolore.

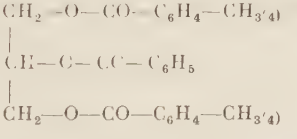
Il est facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable et le benzène froids, soluble dans l'éther ordinaire et insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 114°5

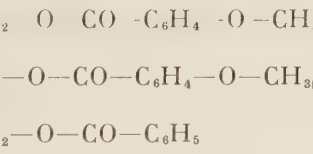
Analyses pour $C_{26}H_{24}O_6$,

Poids moléculaire :	Calc.	: 432,478		
	Tr.	: 433,5		
Dosage :	Calc. %	: C 72,21	H	5,59
	Tr.	: 72,54		5,60

Remarque. — Selon E. Fischer ([210]), M. Bergman, E. Brand et F. Dreyer ([211]), H. Hibbert et N. M. Carter ([212]), ce composé serait le *benzoate-2 di (méthyl-4 benzoate)-2.3 du propanetriol* :



7. **Benzoate-1 di (méthoxy-4 benzoate)-2.3 du propanetriol.**



Rendement : 2,20 gr., soit 19,0 %.

L'ester obtenu, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de petits prismes allongés à base triangulaire et incolores.

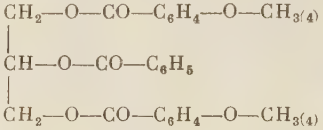
Il est facilement soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique cristallisable froids, soluble dans l'alcool éthylique et l'éther ordinaire chauds, peu soluble dans l'alcool éthylique et l'éther ordinaire froids et insoluble dans l'éther de pétrole.

F. : 91°

Analyses pour $C_{26}H_{24}O_8$,

Poids moléculaire :	Calc.	:	464,478	
	Tr.	:	473,4	
Dosage :	Calc. %	:	C 67,23	H 5,21
	Tr.	:	67,13	5,35

Remarque. — Selon E. Fischer [210], M. Bergmann, E. Brand et F. Dreyer [211], H. Hibbert et N. M.Carter [212], ce composé serait le *benzoate-2 di (méthoxy-4 benzoate)-1.3 du propanetriol* :



CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Généralités.

Dans les condensations, que nous venons de décrire, nous avons fait réagir des composés éthyléniques simples sur des complexes préparés à partir d'acides de la série benzénique substitués en position 4 (par rapport au carboxyle) par $-NO_2$, $-Br$, $-CH_3$ et $-O-CH_3$. Le complexe dinitro-3.5 benzoïque fait exception. Nous avons tenu à faire son étude à cause de la grande constante de dissociation de l'acide servant à la préparation de ce complexe.

Le but de ces recherches est de pouvoir comparer les activités relatives de ces complexes vis-à-vis de doubles liaisons éthyléniques.

Comme critérium de l'activité et des complexes et des doubles liaisons, nous avons essayé deux méthodes distinctes :

1. la durée ou vitesse de la réaction ;
2. le rendement obtenu dans cette réaction.

Mais, si la vitesse ou le rendement de la réaction de condensation d'un complexe sur un éthylénique dépend de la réactivité du complexe, ils dépendent aussi de la facilité avec laquelle la double liaison du composé éthylénique s'ouvre, par rapport à ce complexe. On se trouve donc en présence de deux variables indépendantes, dont il est impossible *a priori* de déterminer séparément l'influence sur la réaction.

En outre, les résultats de la condensation sont aussi perturbés par les différences de propriétés physiques entre les complexes et les composés éthyléniques : une réaction entre un gaz (éthylène ou propylène) et un solide (complexe insoluble) est beaucoup plus lente et difficile qu'une réaction en milieu homogène (styrolène ou benzoate d'allyle, en solution, agissant sur un complexe en solution).

1. Durée ou vitesse de la réaction.

Pour un même composé éthylénique agissant sur une série de complexes, un complexe donné sera d'autant plus réactif que la durée de la réaction est plus petite, et pour un même complexe agissant sur une série de dérivés éthyléniques, on pourra déduire que la double liaison

s'ouvre d'autant plus difficilement que la durée de la réaction est plus longue.

Nous avons mesuré ces vitesses de réaction en dosant, dans des prélèvements faits à intervalles de temps réguliers, le complexe n'ayant pas encore réagi. Lorsque celui-ci est soluble dans le benzène, ces prélèvements ont été effectués dans le milieu réactionnel décanté. Nous avons ensuite porté sur un système d'axes de coordonnées les quantités de complexe restant en fonction du temps.

Les courbes obtenues montrent qu'au début la réaction de condensation est rapide et que la quantité de complexe disparue est proportionnelle au temps. Puis la courbe s'infléchit, la vitesse de réaction diminuant rapidement ; finalement, elle devient asymptotique avec l'axe des temps.

Le point correspondant à la fin de la deuxième partie de la courbe expérimentale, ou au début de l'asymptote, indique la fin de la réaction. Son abscisse permet de déterminer approximativement la durée de la réaction. Si le complexe est insoluble ou peu soluble à chaud (complexes nitro-4 et méthyl-4 benzoïques) et si les prélèvements sont faits dans la liqueur décantée, les courbes obtenues sont des droites parallèles à l'axe des temps ; elles correspondent au complexe dissout dans le benzène dont la concentration reste constante en fonction du temps. Si, par contre, les prélèvements sont effectués dans le milieu réactionnel non décanté, on trouve à nouveau la courbe caractéristique obtenue dans le premier cas.

Cette méthode théoriquement très bonne ne nous a pratiquement pas donné les résultats escomptés. Les courbes obtenues n'étaient pas reproductibles et même deux prises d'essai faites au même moment ne nous donnaient que rarement le même résultat ; ceci était sans doute dû à la grande hétérogénéité du milieu réactionnel. Le prix de revient élevé d'une réaction de condensation nous a obligés à utiliser, lors de ces dosages, des solutions de réactifs antagonistes très diluées, d'où une certaine incertitude quant aux résultats. Nous avons constaté que lorsque le complexe est peu réactif, on commet facilement une erreur de 30 % dans la détermination du temps de la réaction ; la fin de celle-ci n'étant plus indiquée par un point, mais par une portion de courbe dont les abscisses extrêmes correspondent à une différence de temps d'environ deux à trois heures. Il y a lieu de remarquer que la durée totale d'une réaction, dans le cas où le complexe est très réactif, est de cet ordre de grandeur.

Les résultats peu encourageants donnés par cette méthode nous ont conduits à prendre les rendements comme autre point de comparaison des réactions de condensation.

2. Rendements de la réaction.

Si l'on prend soin d'opérer dans des conditions bien déterminées de temps, de température et de concentration, les rendements en ester, obtenus dans la réaction de condensation des complexes sur les éthy-

léniques, donnent des résultats bien reproductibles, plus nets, plus constants et surtout plus facilement comparables entre eux. Ces conditions expérimentales que nous nous sommes fixées ont été données au chapitre II de cette partie (voir p. 66).

Interprétation des rendements.

En groupant les rendements des différentes réactions de condensation, on obtient le tableau suivant :

Composés éthylé-niques / Complexes	Ethylène	Propylène	Styrolène	Benzoate d'allyle
Dinitro-3.5 benzoïque ..	8,65 gr. 77,0 %	9,10 gr. 78,0 %	9,80 gr. 74,5 %	12,45 gr. 85,0 %
Dinitro-2.4 benzoïque ..	7,70 gr. * 68,5 %	**	4,50 gr. 34,0 %	12,20 gr. * 83,5 %
Nitro-4 benzoïque	1,10 gr. 12,0 %	6,50 gr. 69,5 %	4,10 gr. 37,5 %	9,75 gr. 79,0 %
Benzoïque	4,05 gr. 60,0 %	4,50 gr. 63,5 %	7,35 gr. 85,0 %	7,90 gr. 78,0 %
Bromo-4 benzoïque	5,90 gr. * 55,0 %	6,70 gr. 60,5 %	10,60 gr. 84,0 %	9,45 gr. 67,0 %
Méthyl-4 benzoïque	1,75 gr. * 23,5 %	4,50 gr. 57,5 %	7,75 gr. 83,0 %	4,20 gr. 39,0 %
Méthoxy-4 benzoïque ..	2,70 gr. 32,5 %	4,10 gr. 47,5 %	6,55 gr. 66,0 %	2,20 gr. 19,0 %

* Ces condensations ont été faites aussi dans d'autres conditions expérimentales ; se reporter à la condensation elle-même.

** Cet ester n'a pas cristallisé. Il est donc impossible de donner le rendement de la condensation.

Ces rendements ont été calculés dans les conditions opératoires suivantes :

— concentration en complexe : 1/20 de molécule-gramme par litre ;

— concentration en composé éthylénique liquide : 1/20 de molécule-gramme par litre ;

— vitesse de passage de l'éthylénique gazeux : deux litres par heure ;

— durée de l'expérience : 8 heures ;

— température de l'expérience : 80°.

Une comparaison rapide des rendements obtenus permet de constater :

1. que dans chaque série de dérivés éthyléniques, on peut presque toujours classer les complexes (par ordre de rendements décroissants) dans l'ordre suivant :

— dinitro-3.5 benzoïque,
— dinitro-2.4 benzoïque,
— nitro-4 benzoïque,
— benzoïque,
— bromo-4 benzoïque,
— méthyl-4 benzoïque,
— méthoxy-4 benzoïque.

Il semble normal de conclure que la réactivité des complexes varie dans le même sens que les rendements et diminue du complexe dinitro-3.5 benzoïque au complexe méthoxy-4 benzoïque ;

2. que dans chaque série de complexe, les rendements sont nettement plus faibles avec l'éthylène, meilleurs et voisins avec le propylène et le benzoate d'allyle et souvent meilleurs encore avec le styrolène.

Nous allons tenter de donner une explication de ces faits, en étudiant successivement la réactivité des complexes et la réactivité des composés éthyléniques.

Réactivité des complexes.

Si l'on classe les complexes par ordre de réactivité croissante (augmentation de rendements) pour chaque composé éthylénique, on obtient le tableau suivant :

Composés éthylén.	Ethylène	Propylène	Benzoate d'allyle	Styrolène	Classement
Complexes	dinitro-3.5 benzoïque 77,0 %	dinitro-3.5 benzoïque 78,0 %	dinitro-3.5 benzoïque 85,0 %	benzoïque 85,0 %	dinitro-3.5 benzoïque
	dinitro-2.4 benzoïque 68,5 %	*	dinitro-2.4 benzoïque 83,5 %	bromo-4 benzoïque 84,0 %	dinitro-2.4 benzoïque
	benzoïque 60,0 %	nitro-4 benzoïque 69,5 %	nitro-4 benzoïque 79,0 %	méthyl-4 benzoïque 83,0 %	nitro-4 benzoïque
	bromo-4 benzoïque 55,0 %	benzoïque 63,5 %	benzoïque 78,0 %	dinitro-3.5 benzoïque 74,5 %	benzoïque
	méthoxy-4 benzoïque 32,5 %	bromo-4 benzoïque 60,5 %	bromo-4 benzoïque 67,0 %	méthoxy-4 benzoïque 66,0 %	bromo-4 benzoïque
	méthyl-4 benzoïque 23,5 %	méthyl-4 benzoïque 57,5 %	méthyl-4 benzoïque 39,0 %	nitro-4 benzoïque 37,5 %	méthyl-4 benzoïque
	nitro-4 benzoïque 12,0 %	méthoxy-4 benzoïque 47,5 %	méthoxy-4 benzoïque 19,0 %	dinitro-2.4 benzoïque 34,0 %	méthoxy-4 benzoïque

* Ce diester n'a pas cristallisé.

Par rapport au classement général adopté, on constate dans ce tableau un certain nombre d'anomalies.

Dans la série du phényléthylène : celles-ci sont dues au carbure lui-même, nous reviendrons sur ce cas particulier.

Dans la série de l'éthylène, par contre, elles sont dues d'une part à l'insolubilité des complexes et, d'autre part, à l'inertie de la double liaison.

Solubilité des complexes.

Les irrégularités notées dans la série de l'éthylène sont apportées par les complexes nitro-4 et méthyl-4 benzoïques. Ceux-ci présentent, en effet, des rendements anormalement faibles. Or, l'expérience directe et les essais de dosage des complexes ont montré que seuls ces deux complexes sont pratiquement insolubles dans le benzène bouillant, alors que dans ces mêmes conditions, tous les autres complexes sont entièrement solubles à une concentration de 1 20 de molécule-gramme par litre. On conçoit que les réactions de condensation s'effectuant alors entre un solide et un gaz se fassent très mal et que les rendements obtenus soient mauvais.

Cette explication est toutefois insuffisante, car dans les condensations avec le propylène qui est aussi gazeux, l'ordre des rendements reste conforme au classement général adopté ; un deuxième facteur doit donc être mis en cause.

En consultant la littérature chimique, on remarque que de nombreux auteurs ont signalé une très faible réactivité de la double liaison de l'éthylène. Nous reviendrons plus loin sur l'inertie de cette double liaison dans l'étude de la réactivité des composés éthyléniques, mais on peut dès maintenant admettre que les rendements très faibles, obtenus avec ces deux complexes, s'expliquent fort bien si l'on tient compte à la fois de l'insolubilité de ceux-ci et de la faible tendance que possède la double liaison de l'éthylène à s'ouvrir.

Nous avons vérifié expérimentalement que ces mauvais rendements ne sont pas dus à un manque de réactivité des deux complexes en question. Dans le cas de la condensation du complexe nitro-4 benzoïque, nous pouvons en effet augmenter ces rendements tout en maintenant constante la concentration en complexe. Pour cela, nous avons augmenté la vitesse de passage de l'éthylène et la durée de la réaction : la vitesse de passage de l'éthylène a été triplée, et l'opération a été poursuivie pendant 9 h. 30 au lieu de 8 h. En favorisant ainsi le contact gaz-solide, les rendements ont, en effet, augmenté de 12 à 21 %.

Dans le cas de la condensation du complexe méthyl-4 benzoïque, nous avons vérifié le même fait en utilisant, dans les conditions expérimentales habituelles, une quantité double de complexe. Si le complexe limitait seul la réaction (l'éthylène restant toujours en excès) nous devrions obtenir une quantité double de diester. Or, le rendement en grammes

est sensiblement le même (2,00 gr. au lieu de 1,75 gr.) que dans l'essai normal, même en poursuivant l'opération pendant 9 h. 30.

Ces expériences montrent que nous sommes en présence de deux cas particuliers et, si l'on fait abstraction de ces deux complexes, on retrouve le classement initialement adopté pour trois séries de dérivés éthyléniques.

Réactivité et constante de dissociation.

Si l'on classe les acides utilisés pour la préparation des complexes par ordre de leur force acide décroissante, on obtient le tableau suivant :

Acides	Constantes de dissociation $\cdot 10^{-6}$	Complexes classés par ordre de réactivité décroissante
Dinitro-2.4 benzoïque	38.500	Dinitro-3.5 benzoïque
Dinitro-3.5 benzoïque	1.630	Dinitro-2.4 benzoïque
Nitro-4 benzoïque	393	Nitro-4 benzoïque
Benzoïque.....	65	Benzoïque
Bromo-4 benzoïque	60	Bromo-4 benzoïque
Méthyl-4 benzoïque	51	Méthyl-4 benzoïque
Méthoxy-4 benzoïque	32	Méthoxy-4 benzoïque
Diméthylamino-4 benzoïque...	9,4	Ne forme plus de complexe.

L'inversion des deux acides dinitrés mis à part, ce tableau montre un parallélisme rigoureux entre les constantes de dissociation et la réactivité des complexes : *plus la constante de dissociation de l'acide est élevée, plus la réactivité du complexe correspondant est grande.*

Dans le classement adopté pour la réactivité des complexes, l'inversion des deux acides dinitrés peut s'expliquer par l'empêchement stérique provoqué par le groupement nitré en position 2 du complexe dinitro-2.4 benzoïque, cet empêchement diminuant les rendements. En effet, R. Schoppe et K. L. Wolf ([223]) ont démontré à l'aide de mesures de moments dipolaires que les substituants en position 2 contrariaient souvent beaucoup les réactions.

La similitude entre ces deux classifications reste cependant évidente et elle peut s'expliquer aisément. En effet, la nature positive certaine de l'iode et, par suite, la forte probabilité d'existence du cation $[IAg]^{++}$ mise en évidence dans la deuxième partie de ce travail permettent de considérer que lors de la préparation du complexe, les cations H^+ de deux molécules d'acide sont simplement remplacées par un cation divalent $[IAg]^{++}$.

Il en résulte que plus cet acide possède une constante de dissociation élevée, c'est-à-dire un anion fortement électronégatif, plus le cation $[IAg]^{++}$ du complexe sera électropositif.

C'est ce cation $[IAg]^{++}$ (par l'intermédiaire de I^+) qui donne au complexe son pouvoir oxydant. La réactivité du complexe est donc

d'autant plus prononcée que la constante de dissociation de l'acide est plus élevé.

Remarques. L'impossibilité que possède l'acide diméthylamino-4 benzoïque à former le complexe cherché peut s'expliquer par sa faible constante de dissociation ; en effet, l'anion diméthylamino-4 benzoïque est sans doute insuffisamment électronégatif pour retenir un cation $[IAg]^{++}$.

L. Birkenbach et K. Meisenheimer ([180]) (voir p. 51) ont montré que les complexes peuvent réagir avec le solvant (benzène) avec formation d'ester phénylique suivant la réaction :

$$R{-}COO{-}I + C_6H_6 \longrightarrow R{-}COO{-}C_6H_5 + IH$$

Ils ont constaté que le rendement en ester phénylique augmente lorsque la constante de dissociation de l'acide de départ diminue.

Comme on vient de le voir, le rendement en diester, par action des complexes sur les dérivés éthyléniques, par contre diminue, si la constante de dissociation de l'acide de départ diminue.

Cette constatation complète celle de Birkenbach et Meisenheimer, car ces deux réactions sont simultanées. Nous l'avons vérifié qualitativement pour des condensations effectuées par des complexes préparés à partir d'acides à faible constante de dissociation. Effectivement, dans ce cas, le rendement des réactions de condensation est abaissée, parce que la réaction de Birkenbach et de Meisenheimer devient plus importante.

Réactivité et effets mésomère et inductif.

Les substituants du noyau benzénique, par suite de leurs effets inductif et mésomère, provoquent en position 1, si l'on considère le substituant en position 4, des variations de densité électronique. Nous avons constaté que la réactivité des complexes est d'autant plus grande que cette concentration électronique est faible. Nous pouvons alors classer les complexes étudiés en deux catégories selon que leurs substituants augmentent ou diminuent la concentration électronique sur le carbone en 1.

1. *Substituants diminuant la concentration électronique.*

Ce sont les groupements NO_2.

Le groupement NO_2 possède un fort pouvoir électroattractif naturel. En position 4, il diminue la densité électronique du carbone 1 ; l'effet mésomère agissant dans le même sens que l'effet inductif provoque aussi un appauvrissement en électrons sur ce même carbone.

Dans le cas du complexe dinitro-2.4, les effets mésomère et inductif dus au groupement nitré en 2 s'ajoutent aux effets mésomère et inductif dus au groupement NO_2 en position 4.

Dans ces deux cas, les deux effets tendent à ramener l'oxygène du carboxyle vers le noyau, donc à libérer le cation $[IAg]^{++}$ du complexe. Le complexe nitro-4 benzoïque est donc plus réactif que le complexe benzoïque et le complexe dinitro-2.4 benzoïque devient encore plus réactif que le complexe nitro-4 benzoïque.

Dans le cas du complexe dinitro-3.5 benzoïque, l'effet mésomère n'existe évidemment plus, mais le pouvoir électroattractif des deux groupes nitrés en position 3 suffit pour rendre le complexe dinitro-3.5 benzoïque plus réactif que le complexe nitro-4 benzoïque.

2. *Substituants augmentant la concentration électronique.*

Ce sont les groupements $-O-CH_3$, $-CH_3$ et légèrement —Br.

Par effet mésomère, un groupement $-O-CH_3$ en position 4 repousse les électrons sur le carbone en position 1, diminuant ainsi la tendance à la libération du cation $[IAg]^{++}$ du complexe. Le complexe méthoxy-4 benzoïque est donc moins réactif que le complexe benzoïque. Le pouvoir inductif du groupement $-O-CH_3$ n'est guère à considérer ici, il est en effet très faible, car l'effet électroattractif de —O— est fortement atténué par l'effet électrorépulsif du groupement $-CH_3$.

Dans le cas du groupement méthyle $-CH_3$ en position 4, l'effet inductif exerce seul son influence ; en effet, le groupe méthyle est fortement électrorépulsif et augmente en position 1 la concentration électronique, ce qui tend à diminuer la libération du cation $[IAg]^{++}$. Le complexe méthyl-1 benzoïque est donc aussi moins réactif que le complexe benzoïque.

Un atome de brome en position 4 augmente aussi la densité électronique sur le carbone en 1 par effet mésomère, bien qu'il soit électroattractif comme les groupes nitrés. Ces deux effets s'opposent ; il en résulte que la réactivité du complexe bromo-1 benzoïque est voisine de celle du complexe benzoïque.

Ces effets mésomère et inductif, influençant directement la constante de dissociation des acides, il est normal que ces effets fassent varier la réactivité des complexes dans le même sens que l'acidité.

Le tableau ci-dessous, établi par C. C. Price ([224]) et classant les différents groupements d'après leur force de polarisation, rend l'étude de ces effets moins qualitative et confirme notre interprétation théorique.

Groupements	Force polarisante en dynes · 10^{-4}
$-NO_2$	2,21
—H	0,45
—Br	— 0,55
$-CH_3$	0,39
$-OCH_3$	1,21

Réactivité des composés éthyléniques.

Si l'on classe les dérivés éthyléniques suivant leur réactivité croissante (augmentation de rendements) pour chaque complexe étudié, on obtient le tableau suivant :

Complexes	Composés éthyléniques			
Dinitro-3.5 benzoïque ..	styrolène 74,5 %	éthylène 77,0 %	propylène 78,0 %	benz. d'allyle 85,0 %
Dinitro-2.4 benzoïque ..	styrolène 34,0 %	éthylène 68,5 %	*	benz. d'allyle 83,5 %
Nitro-4 benzoïque	éthylène 12,0 %	styrolène 37,5 %	propylène 69,5 %	benz. d'allyle 79,0 %
Benzoïque	éthylène 60,0 %	propylène 63,5 %	benz. d'allyle 78,0 %	styrolène 85,0 %
Bromo-4 benzoïque	éthylène 55,0 %	propylène 60,5 %	benz. d'allyle 67,0 %	styrolène 84,0 %
Méthyl-4 benzoïque	éthylène 23,5 %	benz. d'allyle 39,0 %	propylène 57,5 %	styrolène 83,0 %
Méthoxy-4 benzoïque ..	benz. d'allyle 19,0 %	éthylène 32,5 %	propylène 47,5 %	styrolène 66,0 %

* Cet ester n'a pas cristallisé.

Comme nous l'avons déjà noté, on constate qu'en général l'ordre de réactivité croissante des dérivés éthyléniques est le suivant :

— éthylène,
— propylène,
— benzoate d'allyle,
— styrolène (sauf dans le cas des complexes nitrés).

Nous tenterons d'interpréter ce classement en étudiant les réactivités des doubles liaisons.

Cas de l'éthylène.

En faisant abstraction de l'action des complexes nitrés sur le styrolène, l'action de tous les complexes sur l'éthylène donnent les plus mauvais rendements.

Cette faible réactivité de la plus simple des oléfines peut s'expliquer par le manque de tendance que possède la double liaison à s'ouvrir comme nous l'avons tout spécialement constaté dans le cas des deux complexes insolubles.

Beaucoup d'auteurs ont déjà signalé cette faible réactivité de l'éthylène. A. Michael ([225]) constate que le brome s'ajoute plus difficilement à cette oléfine qu'au propylène et à l'isobutène. O. Dimroth ([226]) constate le même fait. A. Wohl et K. Jaschinowski ([227], [228]), dont les travaux furent corrigés par Z. Földi ([229]) n'ont observé aucune réaction de bromuration de l'éthylène par la N-bromacétamide. L. Birkenbach et M. Linhard ([177]) ont constaté que l'action du cyanate d'iode sur cette oléfine est très lente, contrairement à l'action de ce pseudohalogène sur les autres oléfines. L. Carius ([230]) constate que l'acide hypochloreux est assimilé plus lentement par l'éthylène que par les autres carbures de cette série. G. H. Coleman, G. M. Mullins et E. Pickering ([231]) ont noté aussi que le chlorure d'azote s'ajoute plus lentement à cette oléfine qu'aux autres.

Cette inertie de l'éthylène s'explique : ce gaz ne possède en α de la double liaison, aucun substituant capable de polariser celle-ci, soit en augmentant, soit en diminuant sa densité électronique. Il est donc très peu réactif.

Cas du propylène.

Les rendements obtenus dans cette série sont nettement supérieurs à ceux de la série précédente. La double liaison du propylène est fortement influencée par le groupement $-CH_3$, électrorépulsif, qui augmente la densité électronique de la double liaison. Cette concentration électronique a pour effet d'augmenter la réactivité de la double liaison du propylène vis-à-vis des réactifs électropositifs ; or, nous avons vu le caractère positif du cation $[IAg]^{+\ r}$ des complexes. Les rendements observés avec cette oléfine diminuent bien régulièrement au fur et à mesure que la positivité du cation $[IAg]^{++}$ du complexe diminue. La réactivité de cette oléfine l'emporte même totalement sur l'insolubilité des complexes nitro-4 et méthyl-4 benzoïques.

Cas du styrolène.

Dans cette série, on constate une inversion dans les rendements obtenus ; les complexes nitrés réagissent moins bien que les complexes à autres substituants.

Nous n'avons pas trouvé d'explication à cette inversion, mais nous avons constaté, en comparant les propriétés d'addition avec l'hydrogène et le brome, que l'éthylène, le propylène et le butène-2 s'hydrogènent moins bien que le styrolène, mais que par contre, ces trois carbures additionnent le brome beaucoup plus facilement que le styrolène.

Il y a donc aussi une inversion dans la réactivité de la double liaison du phényléthylène par rapport à ces trois carbures, inversion qui se trouve confirmée par nos résultats expérimentaux.

Cas du benzoate d'allyle.

On peut considérer le radical $-CH_2-O-CO-C_6H_5$ comme substituant un atome d'hydrogène de l'éthylène. L'influence des divers groupements $-CH_2-$, $-O-$ et $-CO-$ sur celle-ci est assez complexe et il est difficile de se rendre compte du sens de la polarisation de la double liaison. Les rendements étant meilleurs et variant dans le même sens que dans la série du propylène, on peut conclure que le radical $-CH_2-O-CO-C_6H_5$ polarise la double liaison dans le même sens et un peu plus fortement que le groupement $-CH_3$.

CONCLUSIONS

Par action de deux atomes d'iode sur deux molécules de sel d'argent sec, on obtient des complexes à iode monovalent positif de formule générale : $IAg(R-COO)_2$. A partir de huit sels d'argent préparés, nous avons isolé sept complexes dont cinq sont nouveaux, soit les complexes iodoargentiques des acides : dinitro-3.5, dinitro-2.4, bromo-4, méthyl-4 et méthoxy-4 benzoïques, l'iode ne réagissant plus à la manière habituelle sur le diméthylamino-4 benzoate d'argent.

L'étude bibliographique et théorique de l'action des halogènes sur les sels d'argent a permis d'envisager une nouvelle structure pour ces complexes. Elle est caractérisée par le cation *iodargent* divalent : $[IAg]^{++}$.

Par action de ces sept complexes sur quatre composés éthyléniques : éthylène, propylène, phényléthylène et benzoate d'allyle, nous avons préparé vingt-huit polyesters dont vingt, à notre connaissance, sont nouveaux.

Nous avons ainsi pu généraliser, dans une large mesure, cette réaction de formation de diesters à partir de composés éthyléniques, réaction découverte par Prévost. Cette méthode présente en Chimie Organique des avantages certains : elle permet la préparation de nombreux polyesters, difficilement accessibles par les méthodes classiques de synthèse.

La comparaison des rendements obtenus dans les différentes réactions de condensation a fait ressortir que ces rendements dépendent à la fois de la réactivité des complexes et de celle des composés éthyléniques.

La réactivité d'un complexe donné dépend de la constante de dissociation de l'acide de départ : le rendement en diester est, en général, meilleur si la constante de dissociation de l'acide de départ est plus élevée, la réaction de Birkenbach et Meisenheimer devenant moins importante.

La réactivité d'un composé éthylénique donné dépend, comme nous avons essayé de le montrer, de la nature du substituant en α de sa double liaison.

Bien que certaines anomalies restent encore inexpliquées, on peut dire cependant, que dans la grande majorité des cas, les résultats expérimentaux concordent avec ceux que la théorie laisse prévoir.

BIBLIOGRAPHIE

Les abréviations sont celles qui sont adoptées par le *Bulletin de la Société Chimique de France*

(1) C. Prévost. — *C. R. Acad. Sci.*, 1933, **196,** 1129.
(2) W. Staedel. — *Ann. Chem.*, 1883, **217,** 194.
(3) H. Hübner. — *Ann. Chem.*, 1884, **222,** 67.
(4) D. Muretow. — *Z. für Chem.*, 1870, **13,** 641.
(5) F. Tiemann et W. E. Judson. — *Ber.*, 1870, **3,** 223.
(6) W. Mischler. — *Ann. Chem.*, 1875, **175,** 152 et 160.
(7) A. Shukoff. — *Ber.*, 1895, **28,** 1800.
(8) H. G. Bethmann. — *Z. phys. chem.* (Leipzig), 1890, **5,** 385.
(9) H. A. Sirks. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1908, **27,** 207.
(10) A. F. Hollemann. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1899, **18,** 279.
(11) L. Henniges. — *Zeit. für Kristal. Mineral.*, 1883, **7,** 523.
(12) J. C. Philip et F. B. Garner. — *J. chem. Soc.*, 1909, **95,** 1468.
(13) F. D. Chattaway et E. A. Coulson. — *J. chem. Soc.*, 1927, 579.
(14) E. P. Wightman et H. C. Jones. — *Amer. chem. J.*, 1911, **46,** 56.
(15) O. Flaschner et I. G. Rankin. — *Sitzungsber. Math. Nat. K. Akad. Wiss. Wien. Ab. II b*, 1909, **118,** 695.
(16) J. Kendall. — *J. chem. Soc.*, 1912, **101,** 1295.
(17) C. W. Davies. — *Philosophical Magazine*, [7], 1927, **4,** 244.
(18) P. Griess. — *Ber.*, 1874, **7,** 1223.
(19) H. Hübner et A. Stromeyer. — *Ber.*, 1880, **13,** 461 ; *Ann. Chem.*, 1884, **222,** 79.
(20) A. Claus et W. Halberstadt. — *Ber.*, 1880, **13,** 815.
(21) E. L. Brown et N. Campbell. — *J. chem. Soc.*, 1937, 1701.
(22) P. Friedländer et P. Cohn. — *Monatsh. Chem.*, 1902, **23,** 560.
(23) F. Sachs et R. Kempf. — *Ber.*, 1902, **35,** 2711.
(24) C. Häusserm nn. — *Z. angew. Chem.*, 1891, **4,** 661.
(25) T. Curtius et H. F. Bollenbach. — *J. prakt. Chem.*, 1907, **76,** 287.
(26) F. R. Storrie. — *J. chem. Soc.*, 1937, 1746.
(27) V. Grignard. — *Traité de Chimie Organique*, 1re édition, Masson et Cie, Paris, 1936, T. **4,** 235.
(28) W. H. Gibson, R. Duckham et R. Fairbairn. — *J. chem. Soc.*, 1922, **121,** 278.
(29) F. Beilstein et A. Kuhlberg. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1870, **155,** 1.
(30) C. Bodewig. — *Zeit. für Kristal. Mineral.*, 1879, **3,** 388.
(31) H. Deville. — *Ann. Chim. Phys.*, [3], 1841, **3,** 175.
(32) L. Deswergnes. — *Chem. Zbl.*, 1925, **II,** 2051.
(33) W. Rintoul. — *Chem. Zbl.*, 1915, **II,** 1059.
(34) J. M. Bell, E. B. Cordon, F. H. Spry et W. White. — *Chem. Zbl.*, 1921, **III,** 528.
(35) K. Schaum, K. Schaeling et F. Klausing. — *Ann. Chem.*, 1916, **411,** 193.
(36) W. H. Perkin. — *J. chem. Soc.*, 1896, **69,** 1025.
(37) S. Sugden. — *J. chem. Soc.*, 1924, **125,** 1175.
(38) J. W. Williams et C. H. Schwingel. — *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50,** 363.
(39) W. Jaworsky. — *Z. Chem.*, 1865, **8,** 220.
(40) J. D. Cauwood et W. E. S. Turner. — *J. chem. Soc.*, 1915, **107,** 276.
(41) G. W. A. Kahlbaum, E. Toennies et K. Arndt. — *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1898, **26,** 624.
(42) M. Lecat. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, [4], **8,** 245.
(43) O. Kamm et A. O. Matthews. — *Synthèses Organiques*, vol. coll. I à IX, Masson et Cie, Paris, 1935, p. 65.

(44) A. Michael et T. H. Norton. — *Ber.*, 1877, **10,** 580.
(45) G. Fischer. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, **127,** 137.
(46) E. Widnmann. — *Ann. Chem.*, 1878, **193,** 226.
(47) J. Wilbrand et F. Beilstein. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, **128,** 257.
(48) K. Haushofer. — *Ann. Chem.*, 1878, **193,** 226.
(49) F. Beilstein, P. Geitner et W. Dammann. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1866, **139,** 336.
(50) N. V. Sidgwick. — *J. chem. Soc.*, 1920, **117,** 396.
(51) W. Ostwald. — *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1889, **3,** 241.
(52) G. Errera. — *Gazz. chim. ital.*, 1887, **17,** 212.
(53) L. Jackson et G. W. Rolfe. — *Amer. chem. J.*, 1887, **9,** 84.
(54) L. A. Bigelow. — *Synthèses Organiques*, vol. coll. I à IX, Masson et C^ie^, Paris, 1935, p. 178.
(55) H. Hübner et J. Post. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1873, **169,** 6.
(56) A. Bogojawlenski. — *Chem. Zbl.*, 1905, **II,** 947.
(57) K. Seubert. — *Ber.*, 1889, **22,** 2519.
(58) W. Louguinine et G. Dupont. — *Bull. Soc. chim.*, [4], 1911, **9,** 223.
(59) L. Bert. — *Bull. Soc. chim.*, [4], 1925, **37,** 1259.
(60) H. Hübner, J. Ohly et O. Philipp. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1867, **143,** 247.
(61) J. Houben. — *Ber.*, 1905, **38,** 3796.
(62) F. M. Jaeger. — *Zeit. Kristall. Mineral.*, 1907, **42,** 24.
(63) P. J. Montagne. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1924, **43,** 642.
(64) J. Herb. — *Ann. Chem.*, 1890, **258,** 10.
(65) H. T. Clarke et R. R. Read. — *Synthèses Organiques*, vol. coll. I à IX, Masson et C^ie^, Paris, 1935, p. 367.
(66) T. Kröber. — *Ber.*, 1890, **23,** 1030.
(67) L. van Scherpenzeel. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1901, **20,** 155.
(68) T. B. Johnson et L. W. Bass. — *J. amer. chem. Soc.*, 1922, **44,** 1342.
(69) W. E. S. Turner et E. W. Merry. — *J. chem. Soc.*, 1910, **97,** 2075.
(70) S. Sugden et H. Wilkins. — *J. chem. Soc.*, 1925, **127,** 2522.
(71) K. Gasiorowski et V. Merz. — *Ber.*, 1885, **18,** 1006.
(72) G. Hirzel. — *Z. für Chem.*, 1866, **9,** 205.
(73) G. Ciamician et P. Silber. — *Ber.*, 1912, **45,** 40.
(74) H. Noad. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1847, **63,** 281.
(75) H. Führer. — *Ber.*, 1924, **57,** 513.
(76) E. E. Blaise et A. Courtot. — *Bull. Soc. chim.*, [3], 1906, **35,** 360.
(77) H. Y. de Schepper et F. Beilstein. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1866, **137,** 303.
(78) H. Fischli. — *Ber.*, 1879, **12,** 615.
(79) D. H. Andrews, G. Lynn et J. Johnston. — *J. amer. chem. Soc.*, 1926, **48,** 1286.
(80) S. Cannizzaro. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1862, **124,** 253.
(81) G. F. White et H. C. Jones. — *Amer. chem. J.*, 1910, **44,** 197.
(82) G. Reyer. — *Thèses*, Braunschweig, 1923.
(83) G. Fischer. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, **127,** 145.
(84) H. Kolbe. — *J. prakt. Chem.*, [2], 1874, **10,** 100.
(85) O. Hartmann. — *J. prakt. Chem.*, [2], 1877, **16,** 39.
(86) H. Ost. — *J. prakt. Chem.*, [2], 1879, **20,** 208.
(87) C. A. Buehler et W. E. Cate. — *Synthèses Organiques*, vol. coll. X à XIX, Masson et C^ie^, Paris, 1949, p. 64.
(88) C. Graebe et H. Kraft. — *Ber.*, 1906, **39,** 797.
(89) C. Saytzeff. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, **127,** 132.
(90) A. Ladenburg. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1867, **141,** 241.
(91) H. Hlasiwetz et L. Barth. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1865, **134,** 271.
(92) R. Willstätter et W. Mieg. — *Ann. Chem.*, 1915, **408,** 77.
(93) L. Barth. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1869, **152,** 97; *Ann. Chem. Pharm.*, 1870, **154,** 359.
(94) C. Graebe. — *Ann. Chem.*, 1905, **340,** 211.
(95) A. Cahours. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1842, **41,** 66.
(96) Mügge. — *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie*, 1880, 375.
(97) W. Bradley et R. Robinson. — *J. chem. Soc.*, 1926, 2359.
(98) J. Persoz. — *C. R. Acad. Sci.*, 1841, **13,** 433.
(99) A. Oppenheimer et S. Pfaff. — *Ber.*, 1875, **8,** 890.
(100) H. Houben et A. Schottmüller. — *Ber.*, 1909, **42,** 3739.

(101) J. Johnston. — *Chem. Zbl.*, 1906, **II,** 1006.
(102) J. Meisenheimer, E. von Budkewicz et G. Kananow. — *Ann. Chem.*, 1921, **423,** 88 et 89.
(103) J. Houben et A. Schottmüller. — *Ber.*, 1909, **42,** 3747.
(104) J. Houben et R. Freund. — *Ber.*, 1909, **42,** 4819.
(105) H. Wieland, H. vom Hove et K. Börner. — *Ann. Chem.*, 1926, **446,** 40.
(106) H. Staudinger et H. Stockmann. — *Ber.*, 1909, **42,** 3485.
(107) L. Rousset. — *Bull. Soc. chim.*, [3], 1894, **11,** 318.
(108) R. Adams et G. H. Coleman. — *Synthèses Organiques*, vol. coll. I à IX, Masson et Cie, Paris, 1935, p. 287.
(109) P. Boessneck. — *Ber.*, 1885, **18,** 1520.
(110) P. Pfeiffer. — *Ann. Chem.*, 1911, **383,** 137.
(111) H. Weil. — *Ber.*, 1894, **27,** 3316.
(112) A. Vilsmeier et A. Haack. — *Ber.*, 1927, **60,** 121.
(113) F. Sachs et P. Steinert. — *Ber.*, 1904, **37,** 1733.
(114) E. Bischoff. — *Ber.*, 1889, **22,** 341.
(115) W. Mischler. — *Ber.*, 1876, **9,** 400.
(116) S. Fischl. — *Sitzungsber. Math. Nat. K. Akad. Wiss. Wien, Ab. II b*, 1914, **123,** 43.
(117) J. Pinnow. — *Ber.*, 1899, **32,** 1408.
(118) O. Baudisch. — *Ber.*, 1918, **51,** 1051.
(119) A. Moskovits. — *Thèses*, Sciences, Besançon, 1937.
(120) L. McMaster et I. H. Godlove. — *J. amer. chem. Soc.*, 1915, **37,** 2185.
(121) Sokolow. — *J. prakt. Chem.*, 1864, **93,** 425.
(122) F. Ephraim et A. Pfister. — *Helv. chim. Acta.*, 1925, **8,** 369.
(123) Wöhler et Liebig. — *Ann. Pharm.*, 1832, **3,** 258.
(124) Noyes et Schwartz. — *J. amer. chem. Soc.*, 1898, **20,** 744.
(125) E. Erlenmeyer et H. Bunte. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1873, **168,** 64.
E. Erlenmeyer. — *Ann. Chem.*, 1878, **192,** 244.
(126) J. B. Senderens. — *C. R. Acad. Sci.*, 1910, **151,** 392.
(127) J. B. Senderens. — *C. R. Acad. Sci.*, 1912, **154,** 777.
(128) A. Einhorn et F. Hollandt. — *Ann. Chem.*, 1898, **301,** 95.
(129) A. Cahours et A. W. Hofmann. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1857, **102,** 297.
(130) N. Zinin. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1855, **96,** 362.
(131) M. Berthelot et S. de Luca. — *Ann. Chim. Phys.*, [3], 1856, **48,** 292.
(132) R. Schiff. — *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1887, **1,** 91.
(133) E. Péligot. — *C. R. Acad. Sci.*, 1836, **3,** 9.
(134) A. Kekulé. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, **117,** 120.
(135) A. Borodine. — *Bull. Soc. chim.*, Paris, séance du 23 novembre 1860 (d'après *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, **119,** 121).
(136) Preuss. — *Ann. Pharm.*, 1839, **29,** 325.
(137) Weltzien. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1854, **91,** 43.
(138) H. S. C. Deville. — *Ann. Chim. Phys.*, [3], 1850, **28,** 241.
(139) C. Weltzien. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1860, **115,** 221.
(140) C. Weltzien. — *Ber.*, 1869, **2,** 335.
(141) K. Birnbaum. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1869, **152,** 111.
(142) E. Bourgoin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1867, **65,** 998.
(143) K. Birnbaum et J. Gaier. — *Ber.*, 1880, **13,** 1270.
(144) K. Birnbaum et H. Reinherz. — *Ber.*, 1882, **15,** 456.
(145) N. Bunge. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1870, 7e supplément, 117.
(146) A. Simonini. — *Monatsh. Chem.*, 1892, **13,** 320.
(147) L. Panics. — *Sitzungsber. Math. Nat. K. Akad. Wiss. Wien., Ab. II b*, 1893, **102,** 734.
(148) A. Gascard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1911, **153,** 1484.
(149) A. Gascard. — *Ann. Chim.*, [9], 1921, **15,** 335.
(150) A. Heiduschka et J. Ripper. — *Ber.*, 1923, **56,** 1736.
(151) S. Goldschmidt et G. Gräfinger. — *Ber.*, 1935, **68,** 279.
(152) A. Simonini. — *Sitzungsber. Math. Nat. K. Akad. Wiss. Wien., Ab. II b*, 1893, **102,** 59.
(153) R. O. Herzog et R. Leiser. — *Monatsh. Chem.*, 1901, **22,** 357.
(154) A. Windaus et F. Klänhard. — *Ber.*, 1921, **54,** 581.

(155) A. Wiausdn, F. Klänhard et G. Reverey. — *Ber.*, 1922, **55,** 3981.
(156) H. Wieland et F. G. Fischer. — *Ann. Chem.*, 1926, **446,** 49.
(157) M. Heintzeler. — *Ann. Chem.*, 1950, **569,** 102.
(158) C. Prévost. — *C. R. Acad. Sci.*, 1935, **200,** 408.
(159) R. Gimel. — *Thèses*, Pharmacie, Nancy, 1933, p. 100.
(160) E. Balla. — *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **198,** 947.
(161) C. Prévost. — *C. R. Acad. Sci.*, 1933, **197,** 1661.
(162) C. Prévost et J. Wiemann. — *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204,** 989.
(163) C. Prévost et R. Lutz. — *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **198,** 2264.
(164) C. Prévost. — *C. R. Acad. Sci.*, 1935, **200,** 942.
(165) C. Prévost et J. Wiemann. — *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204,** 700.
(166) E. B. Herschberg. — *Helv. chim. Acta.*, 1934, **17,** 351.
(167) R. Jacquemain et A. Moskovits. — *C. R. Acad. Sci.*, 1936, **202,** 497.
(168) R. Jacquemain et A. Moskovits. — *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204,** 134.
(169) A. Perret et R. Perrot. — *Helv. chim. Acta.*, 1945, **28,** 558.
(170) P. Schützenberger. — *C. R. Acad. Sci.*, 1861, **52,** 135.
(171) P. Schützenberger. — *C. R. Acad. Sci.*, 1861, **52,** 963.
(172) P. Schützenberger. — *C. R. Acad. Sci.*, 1862, **54,** 154 et 1026.
(173) B. Aronheim. — *Ber.*, 1879, **12,** 26.
(174) E. Grandmougin. — *Rev. chim. indus. et Monit. sci. Quesneville réunis*, 1931, **40,** 322.
(175) L. Birkenbach, J. Goubeau et E. Berninger. — *Ber.*, 1932, **65,** 1339.
(176) H. J. Backer et J. Strating. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1934, **53,** 525.
(177) L. Birkenbach et M. Linhard. — *Ber.*, 1931, **64,** 961.
(178) L. Birkenbach et J. Goubeau. — *Ber.*, 1932, **65,** 395.
(179) L. Birkenbach, J. Goubeau et H. Kolb. — *Ber.*, 1934, **67,** 1729.
(180) L. Birkenbach et K. Meisenheimer. — *Ber.*, 1936, **69,** 723.
(181) L. Birkenbach et J. Goubeau. — *Ber.*, 1933, **66,** 1280.
(182) L. Brunel. — *Ann. Chim. Phys.*, [8], 1905, **6,** 217 et 229.
(183) L. Birkenbach et J. Goubeau. — *Ber.*, 1934, **67,** 917.
(184) M. I. Uschakow et W. O. Tchistow. — *Ber.*, 1935, **68,** 924.
(185) H. Carlsohn. — *Ueber eine neue Klasse von Verbindungen des Positiv einwertigen Iodes*, S. Hirzel, Leipzig, 1932.
(186) W. Bockemüller et F. W. Hoffmann. — *Ann. Chem.*, 1935, **519,** 165.
(187) A. Lüttringhaus et D. Schade. — *Ber.*, 1941, **74,** 1565.
(188) H. Hunsdiecker et C. Hunsdiecker. — *Ber.*, 1942, **75,** 291.
(189) A. L. Henne et W. G. Finnegan. — *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72,** 3806.
(190) A. L. Henne et W. F. Zimmer. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73,** 1362.
(191) M. Hauptschein et A. V. Grosse. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73,** 2461.
(192) M. Hauptschein, C. S. Stokes et A. V. Grosse. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74,** 848.
(193) M. Hauptschein, R. L. Kinsman et A. V. Grosse. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74,** 849.
(194) M. Hauptschein, E. A. Nadiff et A. V. Grosse. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74,** 1347.
(195) R. N. Haszeldine. — *J. chem. Soc.*, 1951, 584.
(196) F. Swarts. — *Anal. Soc. Fis. Quim.*, 1929, **27,** 683.
(197) R. N. Haszeldine et A. G. Sharpe. — *J. chem. Soc.*, 1952, 993.
(198) W. T. Smith et R. L. Hull. — *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72,** 3309.
(199) G. H. Crawford et J. H. Simons. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77,** 2605.
(200) J. Kleinberg. — *Chem. Rev.*, 1947, **40,** 381.
(201) V. Cofman. — *J. chem. Soc.*, 1919, **105,** 1040.
(202) V. Grignard. — *Traité de Chimie Organique*, 1re édition, Masson et Cie, Paris, 1940, T. **6,** p. 16.
(203) A. Moskovits. — *Thèses*, Sciences, Besançon, 1937, p. 68 et 69.
(204) A. Wurtz. — *Ann. Chim. Phys.*, [3], 1859, **55,** 436.
(205) S. Gabriel et T. Heymann. — *Ber.*, 1890, **23,** 2493.
(206) W. A. Jacobs et M. Heidelberger. — *J. biol. Chem.*, 1915, **21,** 470.
(207) Friedel et Silva. — *Z. für Chem.*, 1871, **14,** 490.
(208) T. Zincke. — *Ann. Chem.*, 1883, **216,** 286.

(209) E. Balla. — *Thèses*, Pharmacie, Nancy, 1934, p. 42.
(210) E. Fischer. — *Ber.*, 1920, **53,** 1621.
(211) M. Bergmann, E. Brandt et F. Dreyer. — *Ber.*, 1921, **54,** 936.
(212) H. Hibbert et N. M. Carter. — *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51,** 1601.
(213) A. Moskovits. — *Thèses*, Sciences, Besançon, 1937, p. 72.
(214) M. Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.*, [3], 1854, **41,** 293.
(215) P. Van Romburgh. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1882, **1,** 46 et 143.
(216) A. Lipp et P. Miller. — *J. prakt. Chem.*, 1913, **88,** 373.
(217) R. Gimel. — *Thèses*, Pharmacie, Nancy, 1933, p. 83.
(218) P. Fritsch. — *Ber.*, 1891, **24,** 780.
(219) L. Balbiano. — *Ber.*, 1903, **36,** 1573.
(220) H. Labrouste. — *C. R. Acad. Sci.*, 1914, **159,** 306.
(221) F. Kraft. — *Ber.*, 1903, **36,** 4341.
(222) A. Fairbourne et G. E. Foster. — *J. chem. Soc.*, 1925, **127,** 2763.
(223) R. Schoppe et K. L. Wolf. — *Chem. Zbl.*, 1935, **II,** 2040.
(224) C. C. Price. — *Chem. Rev.*, 1941, **29,** 37.
(225) A. Michael. — *J. prakt Chem.*, [2], 1888, **37,** 525 ; *J. prakt. chem.*, [2], 1899, **60,** 445 ; *Ber.*, 1902, **34,** 4215.
(226) O. Dimroth. — *Z. angew. Chem.*, 1933, **46,** 571.
(227) A. Wohl. — *Ber.*, 1919, **52,** 51.
(228) A. Wohl et K. Jaschinowski. — *Ber.*, 1921, **54,** 476.
(229) Z. Földi. — *Ber.*, 1930, **63,** 2257.
(230) L. Carius. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1863, **126,** 195.
(231) G. H. Coleman, G. M. Mullins et E. Pickering. — *J. amer.chem. Soc.*, 1928, **50,** 2739.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 9

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières

CHAPITRE I.

Préparation des acides 11

Acide dinitro-3,5 benzoïque 11
Acide dinitro-2,4 benzoïque 13
Acide nitro-4 benzoïque 17
Acide bromo-4 benzoïque 20
Acide méthyl-4 benzoïque 22
Acide méthoxy-4 benzoïque 24
Acide diméthylamino-4 benzoïque 27

CHAPITRE II.

Préparation des sels d'argent 32

Méthode générale de préparation 32
Propriétés des différents sels d'argent 33

CHAPITRE III.

Préparation des composés éthyléniques 37

Ethylène 37
Propylène 38
— à partir du propanol-1 38
— à partir du propanol-2 38
Styrolène 39
Benzoate d'allyle 39

DEUXIÈME PARTIE

Etude théorique

CHAPITRE I.

Etude bibliographique de l'action des halogènes sur les sels d'argent 43

Chapitre II.

Résumé et conclusions 57

TROISIÈME PARTIE

Etude pratique

Chapitre I.

Préparation et propriétés des complexes 61

A. Préparation des complexes 61

B. Propriétés des complexes 62
1. Propriétés physiques 62
2. Propriétés chimiques 64

Chapitre II.

Action des complexes sur les doubles liaisons. Technique expérimentale 65

Cas d'un composé éthylénique gazeux 65
Cas d'un composé éthylénique liquide 65

1. Conditions expérimentales 66
2. Séparation des produits de la réaction 67
3. Cristallisation et purification 67

Chapitre III.

Action des complexes sur les doubles liaisons. Applications.. 69

1. Action des complexes sur l'éthylène 69
2. Action des complexes sur le propylène 74
3. Action des complexes sur le phényléthylène 78
4. Action des complexes sur le benzoate d'allyle 82

Chapitre IV.

Interprétation des résultats 91

Généralités 91
1. Durée ou vitesse de la réaction 91
2. Rendement de la réaction 92
Interprétation des rendements 93
Réactivité des complexes 94
Réactivité des composés éthyléniques 99

Conclusions 103

Bibliographie 105

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA FRÉQUENCE RAMAN CARACTÉRISTIQUE DE LA LIAISON ÉTHYLÉNIQUE.

Vu et approuvé :

Besançon, le 10 juillet 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

F. Chatelet.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 11 juillet 1956.

Le Recteur de l'Académie de Besançon ;

G. Richard.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon.